

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA

**Caracterização Elétrica de Transistores  
Híbridos Orgânico/Inorgânico Utilizando  
Derivados de Indenofluorenos como  
Emissor**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

**Curitiba**

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FEDERAL

**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

**TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TRANSISTORES HÍBRIDOS  
ORGÂNICO/INORGÂNICO UTILIZANDO DERIVADOS DE INDENOFLORENO  
COMO EMISSOR**

**JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA**

Em sessão pública iniciada às treze hora e trinta minutos, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

**Banca Examinadora**

**Prof. IVO ALEXANDRE HÜMMELGEN**  
(Orientador/Presidente) (UFPR)

**Assinatura**

**Conceito**




A

**Prof. NEWTON CESÁRIO FRATESCHI**  
(IFGW)



A

**Prof. LUCAS FUJIKAWA SANTOS**  
(UNESP)



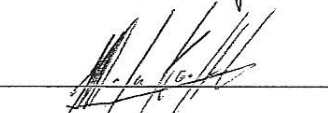
A

**Prof. MARLIO BONFIM**  
(UFPR)



A

**Prof. MARLUS KOEHLER**  
(UFPR)



A

Curitiba, 16 de fevereiro de 2009.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**PARECER**

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do estudante **José Pedro Mansueto Serbena** são de parecer favorável consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é **Caracterização Elétrica de Transistores Híbridos Orgânico /Inorgânico Utilizando Derivados de Indenofluoreno como Emissor.**

Curitiba, 16 de fevereiro de 2009.

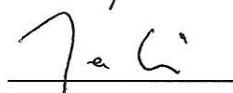
**Banca Examinadora**

**Assinatura**

**Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN**  
(Orientador/ Presidente) (UFPR)



**Prof. NEWTON CESÁRIO FRATESCHI**  
(IFGW)



**Prof. LUCAS FUJIKAWA SANTOS**  
(UNESP)



**Prof. MARLIO BOLFIM**  
(UFPR)



**Prof. MARLUS KOEHLER**  
(UFPR)



# AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente

à minha esposa Juliana Souza pelo companheirismo e compreensão nas horas difíceis;

aos meus pais Brasília Serbena e Iris Boff e a todos os meus irmãos pelo apoio e incentivo que sempre me deram;

ao professor Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen pela paciência, compreensão, seriedade e profissionalismo em sua orientação;

ao Prof. Dr. Dongge Ma (Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun) pela orientação e apoio incondicional durante período do estágio no exterior;

à Tayebah Hadizab e ao prof. Dr. Zhi Yuan Wang (Carleton University, Ottawa) pelos materiais utilizados;

aos amigos e colegas do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos pelos conhecimentos adquiridos, ensinamentos e discussões;

aos Drs. Chen Zhenyu, Huang Jinyin e Yi Mingdong (Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun) pelo apoio, amizade e discussões;

aos Profs. Evaldo Ribeiro, José Freire e Miguel Abatte pelas correções e contribuições dadas à tese na pré-defesa;

aos Profs. Newton Cesário Frateschi, Lucas Fujikawa Santos, Marlio Bonfim e Marlus Koehler pelas correções e contribuições dadas à tese na defesa;

à CAPES, CNPq, IM2C e Renami pelo suporte financeiro

# José

E agora José?  
A festa acabou,  
a luz apagou,  
o povo sumiu,  
a noite esfriou,  
e agora, José?  
e agora, você?  
você que é sem nome,  
que zomba dos outros,  
você que faz versos,  
que ama, protesta?  
e agora, José?

Está sem mulher,  
está sem discurso,  
está sem carinho,  
já não pode beber,  
já não pode fumar,  
cuspir já não pode,  
a noite esfriou,  
o dia não veio,  
o bonde não veio,  
o riso não veio,  
não veio a utopia  
e tudo acabou  
e tudo fugiu  
e tudo mofou,  
e agora, José?

E agora, José?  
sua doce palavra,  
seu instante de febre,

sua gula e jejum,  
sua biblioteca,  
sua lavra de ouro,  
seu terno de vidro,  
sua incoerência,  
seu ódio, - e agora?

Com a chave na mão  
quer abrir a porta,  
não existe porta;  
quer morrer no mar,  
mas o mar secou;  
quer ir para Minas,  
Minas não há mais.  
José, e agora?

Se você gritasse,  
se você gemesse,  
se você tocasse  
a valsa vienense,  
se você dormisse,  
se você cansasse,  
se você morresse...  
Mas você não morre,  
você é duro, José!

Sozinho no escuro  
qual bicho-do-mato,  
sem teogonia,  
sem parede nua  
para se encostar,  
sem cavalo preto  
que fuja a galope,  
você marcha, José!  
José, para onde?

Carlos Drummond de Andrade

# RESUMO

O presente trabalho consiste em construir e caracterizar transistores híbridos orgânico/inorgânico de base metálica utilizando derivados de indenofluorenos como emissor orgânico. Três diferentes materiais orgânicos foram utilizados como emissor: 2, 6–Difenilindenofluoreno, 2, 6–Bis(2–tiofeno)indenofluoreno e 2, 6–Bis(3, 5–difluorofenil)indenofluoreno, verificando-se uma leve sensibilidade do emissor nas características dos dispositivos. Diferentes metais também foram utilizados como camada de base nas diferentes estruturas: Sn, Al, Au/Sn, Ni/Sn, Ca/Sn, Ca/Al/Ca. Foi verificada uma forte influência da base nas características elétricas dos dispositivos, refletindo nos ganhos de corrente, na corrente de fuga e nas tensões de operação. Os transistores estudados apresentam como portadores de carga majoritários os buracos e característica de base permeável. A sua caracterização elétrica foi realizada através de medidas a dois e três terminais. As medidas a três terminais consistiram na operação do transistor em seus três modos de operação distintos: base comum, emissor comum e coletor comum. Adicionalmente, imagens de microscopia de força atômica de superfícies de filmes metálicos de estanho depositado sobre silício foram feitas com o objetivo de investigar a morfologia da base. A influência da espessura da camada de base metálica sobre as características elétricas dos transistores é estudada, além da influência de temperaturas maiores que a ambiente.

Palavras-chave: transistor híbrido, base metálica, base permeável, emissor orgânico, derivados de indenofluorenos.

# ABSTRACT

The present work consists on the construction and characterization of hybrid organic/inorganic metal base transistors using indenofluorene derivatives as emitter. Three different organic materials were used as emitter: 2,6-Diphenylindenofluorene, 2,6-Bis(2-thiophene)indenofluorene and 2,6-Bis(3,5-difluorophenyl)indenofluorene, observing a small dependence of the electrical characteristics on the organic emitter. Different metals were also used as base layer in distinct structures: Sn, Al, Au/Sn, Ni/Sn, Ca/Sn, Ca/Al/Ca. It was observed a strong influence of the base on device electrical characteristics. The studied transistors present holes as majority charge carriers, in addition to the permeable base characteristic. The electrical characterization was performed through two and three terminal measurements. The three terminal measurements consist in its three distinct operation modes: common base, common emitter and common collector. Additionally, images of the surface of metallic films consisting of tin deposited over silicon were made by atomic force microscopy in order to verify the base morphology. The influence of the base thickness and temperature over the transistors electrical characteristics was studied.

Keywords: hybrid transistor, metal base transistor, permeable base transistor, organic emitter, indenofluorene derivatives.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Transistores Inorgânicos</b>	<b>3</b>
2.1	Transistores de Base Metálica e de Base Permeável . . . . .	4
2.1.1	Revisão Histórica e Estado da Arte . . . . .	4
2.1.2	Características e Funcionamento . . . . .	7
2.1.3	Operação e Caracterização . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Materiais Orgânicos Conjugados</b>	<b>22</b>
3.1	Transporte em Semicondutores Orgânicos . . . . .	23
3.2	Injeção em Interfaces Metal/Semicondutor . . . . .	25
3.2.1	Injeção Termiônica . . . . .	25
3.2.2	Injeção por Tunelamento . . . . .	26
3.3	Transistores Híbridos e Orgânicos - Revisão Histórica e Estado da Arte . . . . .	26
3.4	2,6-Difenilindenofluoreno e Demais Indenofluorenos . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Métodos Experimentais</b>	<b>34</b>
4.1	Materiais Utilizados . . . . .	34
4.2	Preparação de Amostras . . . . .	36
4.2.1	Limpeza dos Substratos . . . . .	36
4.2.2	Deposição dos Materiais . . . . .	37
4.2.3	Construção dos Dispositivos . . . . .	38

4.3	Medidas de Espessura e Rugosidade . . . . .	39
4.4	Medidas Elétricas . . . . .	41
4.4.1	Protocolo de Medida . . . . .	42
4.5	Medidas Utilizando o AFM . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Transistores Utilizando DPIF e Base Monometálica de Sn</b>	<b>47</b>
5.1	Comparação entre Dispositivos com e sem PEDOT: PSS . . . . .	47
5.2	Medidas Corrente <i>versus</i> Tensão a Dois Terminais . . . . .	49
5.3	Transistor Operando em Modo Base Comum . . . . .	51
5.4	Transistor Operando em Modo Emissor Comum . . . . .	53
5.5	Variação da Espessura da Base . . . . .	54
5.6	Variação da Temperatura do Dispositivo . . . . .	55
5.7	Ganho de Corrente Real no Modo Emissor Comum . . . . .	57
5.8	Modificações na Superfície do Silício . . . . .	58
5.9	Conclusões . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Transistores Utilizando DPIF e Base Bimetálica</b>	<b>61</b>
6.1	Base Metálica de Au/Sn . . . . .	62
6.2	Base Metálica de Ni/Sn . . . . .	64
6.3	Base Metálica de Ca/Sn . . . . .	65
6.4	Conclusões . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Transistores Utilizando Diferentes Emissores Orgânicos e Base Monometálica de Al</b>	<b>70</b>
7.1	DPIF como Emissor Orgânico . . . . .	71
7.2	DTIF como Emissor Orgânico . . . . .	73
7.3	DFDPIF como Emissor Orgânico . . . . .	75
7.4	Conclusões . . . . .	77
<b>8</b>	<b>Transistores Utilizando Ca/Al/Ca como Base Metálica</b>	<b>78</b>
8.1	NPB como Emissor Orgânico . . . . .	80

<i>SUMÁRIO</i>	ix
8.2 DPIF como Emissor Orgânico . . . . .	90
8.3 Conclusões . . . . .	93
<b>9 Conclusões</b>	<b>95</b>
<b>Sugestões de Trabalhos Futuros</b>	<b>97</b>
<b>A Medidas de Base Permeável</b>	<b>98</b>
<b>B Artigos Publicados Durante o Período de Doutorado</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>100</b>

# Lista de Figuras

2.1	<i>Junção Schottky</i> . . . . .	8
2.2	<i>Transistor de Base Metálica</i> . . . . .	9
2.3	<i>Força imagem na interface base/coletor.</i> . . . .	11
2.4	<i>Estrutura do PBT</i> . . . . .	13
2.5	<i>Regiões de Depleção de um PBT</i> . . . . .	13
2.6	<i>Pinch-off</i> . . . . .	14
2.7	<i>Analogia de uma Base Permeável</i> . . . . .	15
2.8	<i>Curva Característica e Ganho Base Comum BC558b</i> . . . . .	17
2.9	<i>Curva Característica e Ganho Emissor Comum BC558b</i> . . . . .	19
2.10	<i>Curva Característica e Ganho Coletor Comum BC558b</i> . . . . .	20
3.1	<i>Transporte Termicamente Ativado Assistido por Fônons</i> . . . . .	24
3.2	<i>Estrutura Química dos IDFs</i> . . . . .	31
3.3	<i>TG e DSC de filme de DPIF</i> . . . . .	33
3.4	<i>AFM e Raio—X de filme de DPIF</i> . . . . .	33
4.1	<i>Estrutura Química do NPB e do PEDOT:PSS</i> . . . . .	35
4.2	<i>Níveis de Energia dos Materiais</i> . . . . .	36
4.3	<i>Etapas da Construção dos Dispositivos</i> . . . . .	39
4.4	<i>Exemplo de Medida de Espessura</i> . . . . .	40
4.5	<i>Circuitos Utilizados para a Realização das Medidas Elétricas</i> . . . . .	42
4.6	<i>Convenção de Correntes</i> . . . . .	42

5.1	<i>Comparação entre Contatos Superiores . . . . .</i>	48
5.2	<i>Base de Sn - Diagrama de Níveis de Energia . . . . .</i>	49
5.3	<i>Medidas Corrente versus Tensão a Dois Terminais . . . . .</i>	50
5.4	<i>Curvas Características em Modo Base Comum . . . . .</i>	51
5.5	<i>Imagem de AFM da Base de um Transistor . . . . .</i>	52
5.6	<i>Curvas Características em Modo Emissor Comum . . . . .</i>	54
5.7	<i>Ganho Real em Modo Emissor Comum . . . . .</i>	55
5.8	<i>Dependência do Ganho com a Espessura da Base . . . . .</i>	56
5.9	<i>Dependência do Ganho com a Temperatura . . . . .</i>	57
5.10	<i>Efeito de Ganho em Modo Emissor Comum . . . . .</i>	58
6.1	<i>Dispositivos com Base de Au/Sn - Níveis de Energia . . . . .</i>	62
6.2	<i>Dispositivos com Base de Au/Sn - <math>I \times V</math> e Base Comum . . . . .</i>	63
6.3	<i>Dispositivos com Base de Ni/Sn - Níveis de Energia . . . . .</i>	64
6.4	<i>Dispositivos com Base de Ni/Sn - <math>I \times V</math> e Base Comum . . . . .</i>	65
6.5	<i>Dispositivos com Base de Ca/Sn - Níveis de Energia . . . . .</i>	66
6.6	<i>Dispositivos com Base de Ca/Sn - <math>I \times V</math> e Base Comum . . . . .</i>	67
6.7	<i>Dispositivos com Base de Ca/Sn - Emissor Comum . . . . .</i>	68
7.1	<i>Emissor DPIF e Base de Al - Base Comum . . . . .</i>	71
7.2	<i>Emissor DPIF e Base de Al - Emissor Comum e Coletor Comum . .</i>	72
7.3	<i>Emissor DTIF e Base de Al - Base Comum . . . . .</i>	74
7.4	<i>Emissor DTIF e Base de Al - Emissor Comum e Coletor Comum . .</i>	75
7.5	<i>Emissor DFDPIF e Base de Al - Base Comum . . . . .</i>	76
8.1	<i>Dispositivos com Base de Ca/Al/Ca - Níveis de Energia . . . . .</i>	80
8.2	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - <math>I \times V</math> Diferentes Espessuras . . .</i>	82
8.3	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - <math>I \times V</math> Oxidado . . . . .</i>	83
8.4	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - Base Comum Recente . . . . .</i>	84
8.5	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - Base Comum 4 Dias . . . . .</i>	85

8.6	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - Emissor Comum 4 Dias . . . .</i>	87
8.7	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - <math>I \times V</math> Aquecido . . . . .</i>	88
8.8	<i>Emissor NPB e Base de Ca/Al/Ca - Base e Emissor Comum Aquecido</i>	89
8.9	<i>Emissor DPIF e Base de Ca/Al/Ca - <math>I \times V</math> . . . . .</i>	91
8.10	<i>Emissor DPIF e Base de Ca/Al/Ca - Base Comum . . . . .</i>	92
8.11	<i>Emissor DPIF e Base de Ca/Al/Ca - Emissor Comum . . . . .</i>	93
A.1	<i>Medidas de Base Permeável . . . . .</i>	98

# Capítulo 1

## Apresentação

Os transistores de base metálica (MBT - “metal base transistor”), introduzidos no início dos anos 60 [1], despertaram um grande interesse devido ao seu potencial como dispositivos de resposta rápida, os quais operariam em frequências mais altas que os transistores bipolares. Possuindo a mesma estrutura vertical usada nos transistores bipolares, os transistores de base metálica convencionais são formados por duas junções Schottky numa estrutura semiconductor inorgânico/metal/semiconductor inorgânico.

Em tais estruturas, redes cristalinas com alto grau de perfeição e interfaces altamente compatíveis são imprescindíveis, pois qualquer defeito pode atuar como centro espalhador dos portadores de carga, reduzindo fortemente a eficiência do dispositivo. Considerando a dificuldade em encontrar materiais com parâmetros de rede bastante próximos e as técnicas de crescimento disponíveis, as quais são tecnologicamente sofisticadas, como epitaxia de feixe molecular (MBE) ou epitaxia de fase sólida (SPE), que envolvem ultra-alto vácuo e/ou temperaturas elevadas, obter dispositivos altamente eficientes tornou-se um desafio.

A utilização de materiais orgânicos semicondutores, em substituição aos tradicionais inorgânicos, recebeu grande impulso em 1987 [2], quando da primeira demonstração de diodos emissores de luz orgânicos. Entre as vantagens apresentadas pelos materiais orgânicos estão o seu baixo custo e fácil processamento. Além disso, por serem as ligações nesses materiais do tipo van der Waals, a maioria dos sólidos pode ser crescida sobre qualquer substrato, sem a preocupação com a compatibilidade da rede [3, 4], podendo formar filmes amorfos, parcialmente cristalinos ou cristalinos.

Recentemente, a utilização de fulereno ( $C_{60}$ ) como emissor orgânico em transistores de base metálica foi descrita na literatura [5]. Com esse sistema foi possível obter taxas de transferência de portadores de, aproximadamente, 99%, com a vantagem da simplicidade de fabricação, quando comparada à análoga totalmente inorgânica.

Logo, este trabalho tem como principal objetivo confeccionar transistores híbridos orgânico/inorgânico de base metálica pela substituição do emissor, normalmente formado por materiais inorgânicos, por materiais orgânicos, dessa forma unindo a alta mobilidade dos materiais inorgânicos com a facilidade de processamento dos materiais orgânicos. Objetiva-se ainda conseguir dispositivos com características altamente reprodutíveis e estáveis, otimizando suas propriedades de forma a torná-los o mais eficientes possível, aproximando ao máximo da unidade o ganho de corrente em modo base comum e o maior ganho possível em modo emissor comum. É importante, ainda, considerar e avaliar novos materiais orgânicos que possam ser utilizados como emissor, tentando entender os fatores que regem as características elétricas destes dispositivos.



## Capítulo 2

# Transistores Inorgânicos

Este capítulo apresenta uma curta revisão bibliográfica abordando aspectos relevantes sobre transistores, em especial transistores de base metálica e de base permeável. Apesar de os transistores de efeito de campo (FETs) serem os transistores mais extensamente estudados e comercializados, tanto envolvendo materiais orgânicos (estando estes cada vez mais próximos da comercialização) quanto inorgânicos, nesta seção não serão abordados por não serem estudados neste trabalho. É importante salientar que esta seção descreve as propriedades bem conhecidas dos transistores inorgânicos, baseados em sólidos cristalinos e bem ordenados, diferentes dos materiais orgânicos, que são, em geral, amorfos e com grande quantidade de defeitos. Dessa maneira, as características apresentadas a seguir devem servir apenas de guia, não significando que os transistores híbridos e orgânicos funcionem exatamente como os inorgânicos.

Transistores são dispositivos eletrônicos de estado sólido que têm capacidade de chaveamento ou amplificação de corrente elétrica, tensão ou potência. São construídos basicamente pela composição de duas ou mais junções retificadoras. O controle da corrente ou tensão numa junção é feito através das correntes ou tensões nas outras junções, sendo possível porque os portadores majoritários e minoritários que fluem através das junções são controláveis [6].

Existe uma enorme variedade de dispositivos do tipo transistor. Alguns exemplos são os transistores de três terminais, chamados triodos, que podem ser formados por liga, barreira de superfície, junção, base difundida, ponta de contato, entre outros. Existem também os transistores de quatro terminais, chamados tetrodos, os transistores de efeito de campo, e muitos outros. Dentre cada uma dessas classes

existem ainda diversos dispositivos com características distintas, principalmente em relação ao seu funcionamento, formando uma enorme e variada gama de dispositivos. Os transistores estudados neste trabalho são transistores de base metálica e permeável, e são construídos em estrutura vertical, sendo, às vezes, chamados transistores verticais.

## 2.1 Transistores de Base Metálica e de Base Permeável

### 2.1.1 Revisão Histórica e Estado da Arte

O triodo em tubo a vácuo foi o primeiro dispositivo de três terminais, precedendo o transistor em quase 50 anos. A lâmpada elétrica de Thomas Edison foi uma das primeiras aplicações elétricas dos tubos a vácuo. Logo após a sua descoberta, um terceiro eletrodo foi inserido no tubo a vácuo para investigar o seu efeito sobre os raios catódicos, que eram observados em torno do filamento da lâmpada. O resultado dessas investigações levou à descoberta do elétron por Thomson, em 1897 [7].

Enquanto os físicos tentavam entender o que eram os raios catódicos, os engenheiros tentavam aplicá-los em dispositivos eletrônicos. O início da era eletrônica se deu ainda em 1897, com a invenção do tubo de raios catódicos por Braun, seguida da invenção do retificador em tubo a vácuo por Fleming, em 1904 [8]. Contudo, foi o triodo em tubo a vácuo que realmente impulsionou a eletrônica. Em 1906, de Forest colocou uma grade entre o catodo e o anodo, transformando o retificador de Fleming em um amplificador. Isto o permitiu construir um amplificador para sinais de áudio, tornando possível as comunicações via rádio e a telefonia de longa distância e, com o tempo, o desenvolvimento da televisão.

O triodo em tubo a vácuo também ajudou a impulsionar o desenvolvimento de computadores. Os tubos eletrônicos eram usados em diferentes desenhos de computadores até o início dos anos 50. Mas os limites destes tubos logo foram alcançados. Com a necessidade de utilizar circuitos cada vez mais complicados, mais triodos eram necessários, ocupando um espaço cada vez maior. Além de sua fragilidade, o consumo de energia era muito grande, uma vez que era necessário aquecer o metal que emite os elétrons. Com o tempo, esse metal queima, enfraquecendo o sinal do triodo [7].

Os problemas dos tubos a vácuo levaram à procura de outros meios de se construir amplificadores. Em 1926 [9], Lilienfeld patenteou o primeiro amplificador de estado sólido, seguido de mais duas patentes semelhantes em 1928 [10, 11]. Contudo, nesta época, o controle sobre a formação de semicondutores era muito limitado, impossibilitando a produção de materiais de alta qualidade e tornando o amplificador de Lilienfeld instável e de difícil reprodução [12]. Além do mais, pouco se conhecia sobre a física do estado sólido, de forma que a explicação do funcionamento deste dispositivo estava ainda por vir. Dessa maneira, o seu amplificador não tinha valor prático para a indústria, caindo no esquecimento.

Demorou quase 20 anos para que a idéia de Lilienfeld se tornasse um dispositivo realmente funcional e comercializável. Em 1948 o transistor de ponta de contato foi publicado pela primeira vez por Bardeen e Brattain [13], consistindo de um bloco semicondutor que compunha a base e dois contatos metálicos retificadores, formando emissor e coletor. Logo em seguida, em 1949, Shockley publicou o transistor bipolar de junção [14, 15], que teve um impacto profundo sobre a indústria eletrônica, sendo comercializado em meados dos anos 50.

Ainda em 1952, Shockley propôs o transistor de junção de efeito de campo [14, 16], o dispositivo semicondutor claramente mais estudado e utilizado atualmente. A partir daí, uma enorme variedade de dispositivos foram sendo propostos, cada qual com suas vantagens e desvantagens. A invenção do transistor foi tão importante que, em 1956, Bardeen, Brattain e Schokley foram agraciados com o prêmio Nobel.

O transistor de base metálica (MBT) apareceu na literatura em 1962, proposto separadamente por Atalla e Kahng [17] e Geppert [18, 19], e é comumente referido como transistor semicondutor-metal-semicondutor (SMS), embora existam outras configurações possíveis. O ganho de corrente em modo base comum<sup>1</sup> destes primeiros dispositivos não passou de 0,4. Como as técnicas de deposição na época eram limitadas, havia muita dificuldade em crescer semicondutores sobre metais. Dessa maneira, os dispositivos eram de ponta de contato.

Em 1963, Atalla e Soshea [20] e Moll [21] realizaram estudos teóricos e concluíram que os transistores SMS poderiam operar a frequências maiores que os transistores bipolares e outros transistores cujo metal compunha a base. Esse resultado atraiu o interesse sobre os MBTs e mostrou o grande potencial que estes dispositivos

---

<sup>1</sup>os ganhos de corrente citados nesta seção referem-se ao ganho de corrente em modo base comum, exceto se o ganho for maior que 1 ou se especificado explicitamente no texto

ofereciam.

Um ano depois Lindmayer [22] propôs um transistor chamado porta de metal (MGT), que nada mais era do que um transistor SMS com uma fina camada metálica como base. O controle era feito através de tensão, ao invés de corrente. Neste trabalho foi sugerido pela primeira vez que buracos (“pinholes”) naturais na base metálica permitiam um ganho de corrente maior. Este seria o primeiro transistor de base permeável (PBT), apesar dessa denominação aparecer anos depois.

Crowell e Sze [23] em 1965 conectaram o ganho de corrente com a espessura da base, e calcularam através destas medidas o livre caminho médio balístico de elétrons em ouro. Mas o ganho de corrente máximo continuou da ordem de 0,4, e mesmo com a otimização da espessura da base e utilizando diferentes combinações de materiais como emissor e coletor, o ganho não passou de 0,5 [24, 25].

O baixo desempenho de tais dispositivos, aliado à falta de uma base monocristalina e epitaxialmente compatível com o substrato e à dificuldade de deposição de semicondutores sobre metais, tornando viável apenas dispositivos de ponta de contato, os quais não são atrativos comercialmente, fez com que o interesse sobre os MBTs fosse rapidamente desaparecendo. Somente após o desenvolvimento das técnicas epitaxia de fase sólida (SPE) e epitaxia por feixe molecular (MBE), na década de 70, capazes de crescer filmes semicondutores monocristalinos [26], é que foi renovado o interesse nos MBTs. Mas, devido à necessidade de haver compatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato e a base, a disponibilidade de materiais adequados continuou sendo um problema.

Mesmo assim, em 1978 Deneuville e Brodsky [27] construíram um MBT utilizando silício amorfo, sendo o primeiro dispositivo de junção deste tipo. O ganho obtido foi de apenas 0,08. No ano seguinte, o primeiro transistor cuja base intencionalmente é permeável foi apresentado por Bozler e Alley [18, 28, 29], que utilizaram uma grade de tungstênio no interior de um cristal de arseneto de gálio. Este dispositivo apresentou ganho máximo de 8 a uma frequência de operação de 4 GHz, e uma frequência máxima de 17 GHz.

Na década de 80, novo fôlego foi dado a partir do desenvolvimento de técnicas de crescimento de silicetos diretamente sobre silício [30, 31, 32]. Isso possibilitou o surgimento do primeiro transistor monocristalino, composto de Si/CoSi<sub>2</sub>/Si [18, 33] e crescido por MBE. Transistores não só de Si/CoSi<sub>2</sub>/Si [34, 35, 36, 37, 38, 39] foram muito estudados, mas também transistores de GaS/W/GaS [40], Si/WSi<sub>2</sub>/Si [41]

assim como trabalhos teóricos [42, 43], entre outros.

Mas, apesar do esforço despendido, o ganho de corrente não passou de 0,6 para dispositivos de Si/CoSi<sub>2</sub>/Si [34] e de 0,8 de GaAs/Nb/InSb [44]. Isso provavelmente se deu ao fato de as interfaces obtidas através de tais técnicas de crescimento serem bastante rugosas e difíceis de controlar [45], além da dificuldade em controlar as alturas de barreira Schottky de forma que sejam assimétricas [4, 33]. Outro problema encontrado diz respeito ao processo de fabricação de tais estruturas, o qual exige ultra-alto vácuo (da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-11}$  torr) e tratamentos térmicos a altas temperaturas (650 °C a 900 °C) também em ultra-alto vácuo. Numa escala industrial, isso torna a produção dos dispositivos muito cara.

Ganhos maiores só foram obtidos em transistores metal-óxido-metal-óxido-metal (MOMOM) [46], cujo ganho obtido foi próximo de 1 a uma temperatura de 50 K, e em transistores semicondutor-metal-óxido-metal (SMOM) [47], cujo ganho obtido foi próximo de 1 à temperatura ambiente, em 1993 e 2000, respectivamente.

### 2.1.2 Características e Funcionamento

Uma junção Schottky ocorre numa interface metal/semicondutor. Quando um metal entra em contato com um semicondutor ocorre a formação de uma barreira de energia. Considere um metal e um semicondutor tipo n, cujo nível de Fermi é mais baixo que a função trabalho do metal, eletricamente neutros e separados um do outro (Figura 2.1a). Se o metal e o semicondutor forem conectados por um fio, elétrons passarão do semicondutor ao metal até que os níveis de Fermi se igualem (Figura 2.1b). A energia dos elétrons em repouso na superfície dos dois sólidos não é mais a mesma, e há um campo elétrico na direção do semicondutor para o metal. Deve haver uma carga negativa na superfície do metal balanceando a carga positiva no semicondutor. A carga na superfície do metal consiste simplesmente de elétrons adicionais de condução, enquanto que a ausência de elétrons no semicondutor deixa uma região de portadores positivos próxima à sua superfície, chamada região de depleção. Essa região de depleção tem tamanho comparável à presente em junções p-n, e as bandas de energia do semicondutor são curvadas para baixo.

A diferença  $V_i$  entre os potenciais eletrostáticos nas superfícies do metal e do semicondutor é dada por  $V_i = \delta \varepsilon_i$ , onde  $\delta$  é a sua separação e  $\varepsilon_i$  é o campo elétrico entre as duas superfícies. Se o metal e o semicondutor se aproximam,  $V_i$  tende a zero se  $\varepsilon_i$  permanecer finito (Figura 2.1c). Ao estabelecer contato, a barreira devido

ao vácuo desaparece, e sobra um contato perfeito metal-semicondutor (Figura 2.1d). Devido ao fato de  $V_i$  tender a zero, a altura da barreira  $\varphi_b$  medida em relação ao nível de Fermi é dada, aproximadamente, por  $\varphi_b = \varphi_m - \chi_s$ , e os portadores são injetados através dela por um processo de injeção termiônica [48, 49].

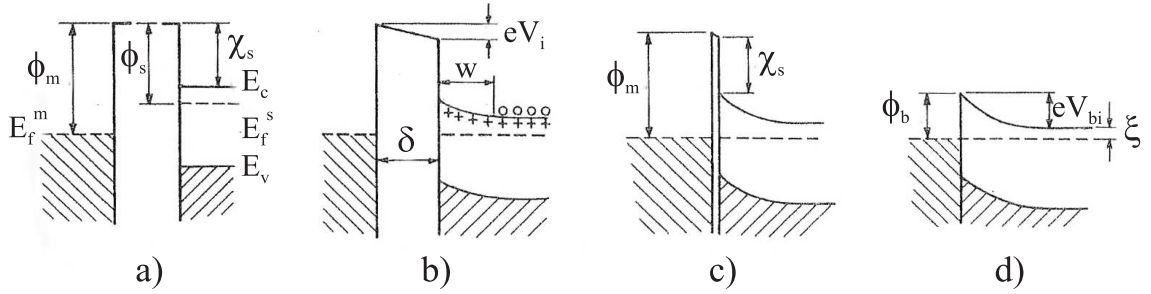


Figura 2.1: Formação de uma barreira Schottky entre um metal e um semicondutor tipo n. a) materiais neutros e isolados; b) conectados eletricamente; c) separados por uma pequena distância; d) em contato perfeito. Figura adaptada da ref. [48].

Ao contrário da junção p-n (junção entre um semicondutor tipo p e um n), o transporte de corrente numa junção Schottky é devido aos portadores majoritários, sendo a corrente devido aos portadores minoritários normalmente desprezível. Para diodos de Au/Si, por exemplo, foi medida razão entre os dois tipos de portadores da ordem de  $10^{-5}$  [49].

Os transistores de base metálica são dispositivos de três eletrodos, denominados emissor, base e coletor. São construídos na estrutura semicondutor-metal-semicondutor, sendo por isso também chamados transistores SMS. Dessa forma, estes transistores são formados por duas junções Schottky, conforme a Figura 2.2 para semicondutores tipo n. No modo de operação ativa direta, a junção diretamente polarizada é chamada de emissor, enquanto que a junção reversamente polarizada é chamada coletor, tal qual num transistor bipolar. A diferença é que, neste último, a corrente que atravessa as interfaces é composta de portadores minoritários, devido à junção p-n, enquanto que no anterior a corrente é composta de portadores majoritários [14].

À polarização direta do emissor, a primeira junção Schottky injeta elétrons do semicondutor para dentro da base metálica, perpendicularmente às camadas, através da interface semicondutor/metal. A corrente gerada é devida à emissão termiônica

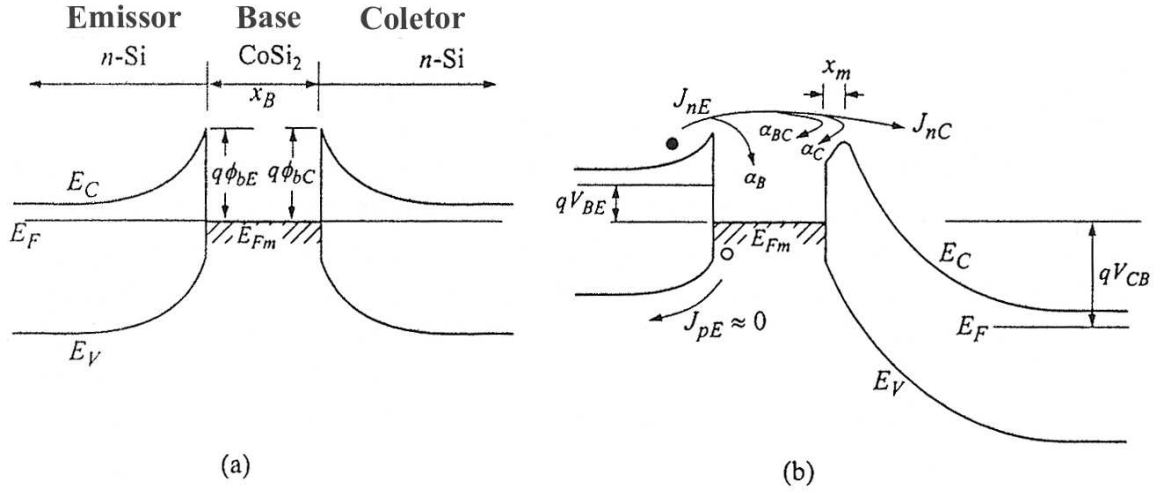


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia de um MBT cujos portadores majoritários são elétrons a) no equilíbrio térmico e b) sob aplicação de tensão de operação. Figura retirada da ref. [18].

dos portadores majoritários, dada pela equação [14]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{bE}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{qV_{BE}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

onde  $A^*$  é a constante de Richardson-Schottky,  $T$  é a temperatura,  $\phi_{bE}$  é a altura de barreira entre emissor e base no equilíbrio térmico e  $V_{BE}$  é a diferença de potencial entre emissor e base. A corrente devida aos portadores minoritários ( $J_{pE}$  na Figura 2.2) é uma corrente de difusão, sendo, em geral, desprezível. No entanto, a existência de tal corrente pode afetar significativamente a operação do transistor, aumentando as tensões de operação, diminuindo o ganho de corrente e favorecendo a existência de uma corrente de fuga.

A energia dos portadores majoritários emitidos é determinada pelo valor da barreira Schottky entre o emissor e a base, e os que sobrepõem essa barreira entram na base como portadores “quentes”, isto é, com energias acima do nível de Fermi do metal no caso de elétrons, e abaixo no caso de buracos. A proporção dos portadores majoritários que são coletados no coletor vindos do emissor é igual ao fator de transporte da base  $\alpha_T$ , representado pela equação:

$$J_{mC} = \alpha_T J_{mE} \quad (2.2)$$

onde  $J_{mC}$  e  $J_{mE}$  são as densidades de corrente de portadores majoritários do coletor e do emissor, respectivamente.

Mas, antes de chegar ao coletor, os portadores quentes sofrem diversos mecanismos de perda de energia que podem ser separados em três contribuições principais distintas: devido ao espalhamento na base ( $\alpha_B$ ), à reflexão quantum-mecânica na interface base/coletor ( $\alpha_{BC}$ ) e à eficiência do coletor em drenar os portadores que chegam até ele ( $\alpha_C$ ). Dessa forma, assumindo  $J_{mC} = J_C$  e  $J_{mE} = J_E$ , a equação 2.2 pode ser escrita como [18]:

$$J_C = \alpha_T J_E = \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C J_E \quad (2.3)$$

Ao atravessar a base, os portadores podem sofrer interações do tipo elétron-fônon (buraco-fônon), elétron-elétron (buraco-buraco) ou elétron-impureza (buraco-impureza). Ou seja, ocorre o espalhamento dos portadores na camada metálica. Este espalhamento varia exponencialmente com a espessura da camada de base ( $x_B$ ) de acordo com [23]:

$$\alpha_B = \exp\left(-\frac{x_B}{l_B}\right) \quad (2.4)$$

onde  $l_B$  é o livre caminho médio médio balístico do portador na base<sup>2</sup>. Assim, espera-se que quanto mais fina a camada de base, maior o número de portadores a atravessar a base e maior o ganho de corrente.

Aqueles portadores que conseguem atravessar a base retendo energia suficiente para sobrepor a segunda barreira Schottky ainda podem sofrer reflexão quantum-mecânica na interface base-coletor, representada pela equação [18]:

$$\alpha_{BC} \approx 1 - \left[ \frac{1 - \sqrt{1 - (q\phi_{bC}/E)}}{1 + \sqrt{1 - (q\phi_{bC}/E)}} \right]^2 \quad (2.5)$$

onde  $E$  é a energia do portador com relação à energia de Fermi do metal da base e é, numa primeira aproximação, igual à altura de barreira emissor/base ( $\phi_{bE}$ ). Da equação 2.5 é fácil ver que, num dispositivo simétrico, ou seja, cujos emissor e coletor têm mesmos níveis de energia,  $\alpha_{BC}$  se aproxima de zero, tornando nulo  $\alpha_T$ . Assim, é desejável que haja uma assimetria da forma  $\phi_{bE} > \phi_{bC}$  com o objetivo de aumentar  $\alpha_{BC}$ .

O último fator,  $\alpha_C$ , representa a difusão do portador dentro do coletor de

---

<sup>2</sup>distância média entre eventos de espalhamento no metal



volta para a base devido ao efeito de força imagem, dado pela equação [18]:

$$\alpha_C = \exp\left(-\frac{x_m}{l_C}\right) \quad (2.6)$$

onde  $l_C$  é o livre caminho médio do portador no coletor e  $x_m$  é a distância da interface base/coletor ao ponto de máximo do potencial, dada por [50]:

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_S\xi_x}} \quad (2.7)$$

onde  $\epsilon_S$  é a permissividade do coletor e  $\xi_x$  é o campo elétrico na zona de depleção do coletor. A Figura 2.3 apresenta um esquema do efeito da força imagem sobre a banda de condução de um semiconductor tipo n, onde  $V_r$  é a tensão reversa entre base e coletor e  $V_n$  é a diferença entre as energias da banda de condução (ou de valência) do semiconductor ( $E_C$ ) e do nível de Fermi do metal ( $E_F$ ), dividido pela carga elementar:  $V_n = (E_C - E_F)/q$ .

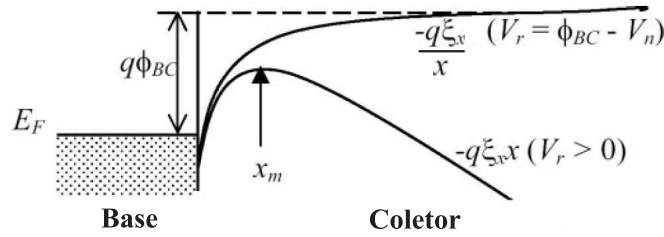


Figura 2.3: Efeito da força imagem sobre os níveis de energia de um coletor composto de um semiconductor do tipo n. Figura retirada da ref. [50].

Os portadores que superam os mecanismos de perda de energia são drenados pelo coletor constituem a corrente do coletor. Esta corrente depende, então, apenas das energias dos portadores quentes, e a perda dos não coletados contribui para uma corrente de base indesejável [4].

O ganho de corrente está diretamente relacionado ao fator de transporte da base através da seguinte relação [50]:

$$\alpha = \frac{I_{mC}}{I_{mE} + I_{nE}} = \alpha_T \cdot \frac{I_{mE}}{I_{mE} + I_{nE}} \quad (2.8)$$

onde utilizamos a relação 2.2 e  $I_{mC}$ ,  $I_{mE}$  e  $I_{nE}$  são as correntes devidas aos portadores majoritários do coletor e emissor e minoritários do emissor, respectivamente. Dessa

forma, é fácil ver que  $\alpha_T$  é sempre maior ou igual a  $\alpha$  devido à contribuição dos portadores minoritários. Quanto menor a corrente de portadores minoritários, mais próximo do valor ideal será o ganho de corrente. Logo, é extremamente importante que as barreiras nas interfaces sejam capazes de minimizá-la. Adicionalmente, a existência de tal corrente pode gerar efeitos indesejados no interior do dispositivo, como, por exemplo, a recombinação dos portadores, diminuindo assim o número de portadores coletados no coletor.

Como a tensão entre coletor e base pode modular  $J_{mC}$  de 0 até  $\alpha_B \alpha_{BC} J_{mE}$ , sendo que o seu limite máximo depende da espessura e do material da base, e da diferença entre as alturas de barreira entre emissor/base e coletor/base [50], uma maneira de aumentar o ganho de corrente é utilizar finas camadas metálicas como base. Entretanto, quando se utiliza camadas metálicas da ordem de dezenas de nanômetros, existe a tendência da formação de pequenos orifícios. Tal característica pode transformar um MBT num PBT, conforme explicado a seguir.

Os transistores de base permeável são muito semelhantes aos transistores de base metálica, com a diferença que nos primeiros a camada de base é composta por uma grade metálica, projetada de tal forma que a zona de depleção no semiconductor em torno do metal a tensão de base nula seja maior que a metade do espaçamento entre as tiras metálicas [18]. A Figura 2.4a apresenta a estrutura de um PBT cujos orifícios da base são construídos intencionalmente, de forma controlada, enquanto que a Figura 2.4b apresenta um PBT cujos orifícios são randômicos, criados a partir da deposição de uma fina camada metálica. No segundo caso, os orifícios são bem menores e o regime de operação do dispositivo será ligeiramente diferente.

Um metal que forme uma alta barreira Schottky deve ser escolhido de forma a minimizar a corrente de fuga em tensões diretas ativas, e o controle da corrente que atravessa o dispositivo será feito através do aumento ou diminuição da zona de depleção no semiconductor. Uma pequena corrente de fuga é desejável para se obter um dispositivo com baixo consumo de energia, além de uma alta razão ON/OFF, que é a razão entre dois sinais de saída, um com o dispositivo no estado ligado e outro no estado desligado. Dessa forma, quanto maior a razão ON/OFF, melhor é a detecção do sinal de saída em relação a um sinal de entrada.

A Figura 2.5 apresenta um esquema da operação do PBT. Quando o dispositivo está desligado, Figura 2.5a, as zonas de depleção no semiconductor advindas de duas tiras metálicas estão unidas, criando uma barreira de energia à passagem dos

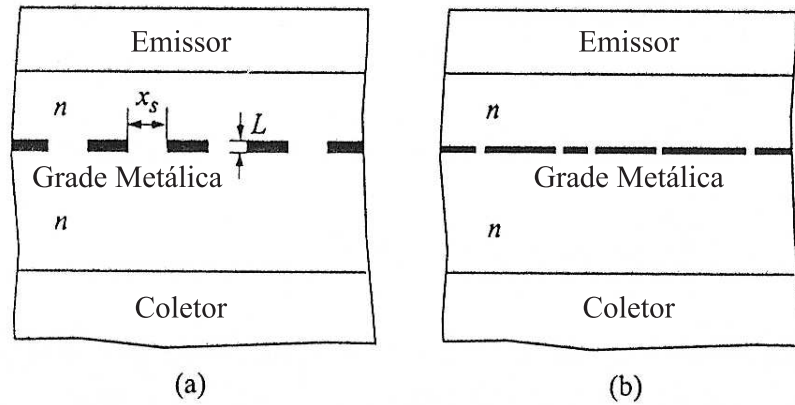


Figura 2.4: Possíveis estruturas do PBT: a) orifícios controlados; b) orifícios randômicos devido à fina camada metálica. Figura retirada da ref. [18].

portadores. O diagrama de níveis de energia mostra que uma barreira de potencial existe apenas quando as regiões de depleção se unem. Quando as regiões de depleção são diminuídas devido à aplicação de uma tensão direta ativa, Figura 2.5b, uma região neutra (ou abertura no canal) é criada e os portadores passam a atravessar a camada de base, passando o dispositivo para o estado ligado.

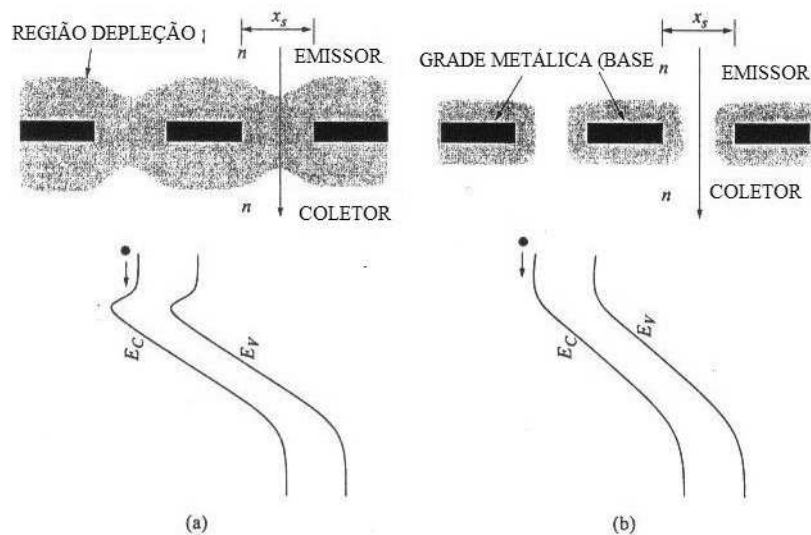


Figura 2.5: Regiões de depleção em torno do metal da base e diagrama de níveis de energia quando o PBT está a) desligado; e b) ligado. Figura retirada da ref. [18].

Em dispositivos conforme a estrutura da Figura 2.4b, devido à pequena abertura dos orifícios, a condição de uma região neutra é dificilmente atingida. Os dispositivos operam, então, no regime abaixo do “*pinch-off*”[18]. A tensão de “*pinch-off*” é definida para transistores de efeito de campo, conforme discutida a seguir. No canal, numa região próxima ao dreno, quando a tensão entre fonte e dreno ( $V_{ds}$ ) se iguala à tensão de saturação ( $V_{sat}$ ), a diferença entre a tensão no canal e a tensão na porta ( $V_{gc}$ ) é igual à tensão limiar (“*threshold*”) ( $V_T$ ). Qualquer aumento em  $V_{ds}$  diminui esta diferença de tensão para um valor abaixo da tensão limiar (na região do canal próxima ao dreno). Isto significa que  $V_{ds}$  se torna maior que  $V_{sat}$ , não havendo tensão suficiente entre porta e canal para manter uma região de inversão, revertendo-se a uma condição de depleção, conforme a Figura 2.6. Este regime é chamado “*pinch-off*”, e os elétrons que se movem ao longo do canal, mesmo havendo uma região sem inversão, são atraídos pelo campo elétrico e chegam ao dreno. Este processo é semelhante à corrente que flui na condição de saturação reversa de um diodo. Contudo, um aumento em  $V_{ds}$  não causa aumento da corrente de dreno em condições de “*pinch-off*”, sendo esta o valor da corrente de saturação, apesar do campo elétrico próximo ao dreno aumentar significativamente em relação ao resto do canal.

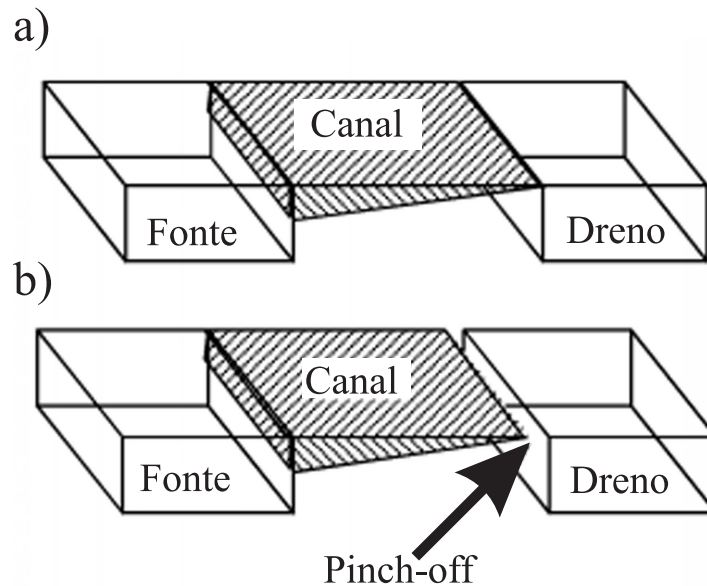


Figura 2.6: Transistor de efeito de campo em regime de a) saturação; b) pinch-off.

Para entender mais facilmente o transistor de base permeável, em analogia imagine uma rampa com a forma da Figura 2.7, e que é preciso atravessar bolinhas de gude de um lado ao outro através desta rampa. A rampa representa a energia

no emissor, na base e no coletor, enquanto as bolinhas representam os portadores de carga. As regiões arredondadas no interior da rampa representam a energia dentro dos orifícios da base permeável. Dessa maneira, é fácil ver que será mais fácil para as bolinhas atravessarem a rampa através das regiões mais baixas, assim como para um portador que atravesse a base.

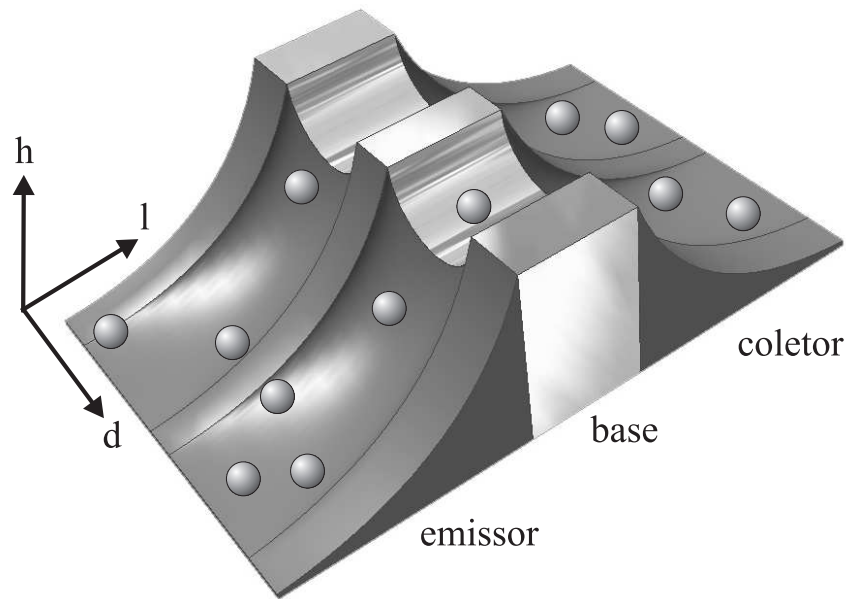


Figura 2.7: *Análogo mecânico de uma base permeável.*

### 2.1.3 Operação e Caracterização

Os transistores de base metálica e base permeável podem ser operados em três modos distintos: base comum, emissor comum e coletor comum, em analogia aos transistores bipolares. Em cada um deles, todas as tensões são dadas em relação ao eletrodo comum. O modo coletor comum é o menos utilizado em aplicações práticas, e nem todos os transistores construídos neste trabalho foram caracterizados neste modo. A propósito, em dispositivos baseados em semicondutores inorgânicos, as curvas características dos transistores de base metálica e permeável são muito semelhantes às dos transistores bipolares.

No modo base comum o eletrodo comum é a base. Para uma determinada corrente de emissor, varia-se a tensão entre base e coletor de forma a controlar a corrente coletada pelo coletor. A curva característica é, então, dada pela corrente

do coletor ( $I_C$ ) *versus* a tensão entre coletor e base ( $V_{CB}$ ), para diferentes correntes de emissor. Dessa forma, transistores que operam neste modo podem atuar como chaveadores: para uma determinada corrente de emissor ( $I_E$ ), pode-se obter uma corrente de coletor nula ou não nula apenas alterando-se a tensão entre base e coletor.

A eficiência destes dispositivos é dada pela razão entre a corrente coletada pelo coletor e a corrente emitida pelo emissor. Basicamente é a razão do número de portadores que conseguem alcançar o coletor pelo número de portadores que deixam o emissor. Em transistores essa eficiência é chamada de ganho de corrente, e no modo base comum é denominada pela letra grega  $\alpha$ . Devido à sua definição,  $\alpha$  só pode assumir valores entre 0 e 1, sendo que quanto maior  $\alpha$  mais eficiente o dispositivo. Um ganho igual a 1 indica que todos os portadores emitidos são coletados pelo coletor. Este ganho de corrente é definido a tensão entre base e coletor constante, e pode ser expresso por:

$$\alpha \equiv \left. \frac{\partial I_C}{\partial I_E} \right|_{V_{CB}} \quad (2.9)$$

A corrente de fuga ( $I_L^B$ ) no modo base comum é definida como a corrente de coletor ( $I_C$ ) a uma corrente de emissor nula ( $I_E = 0$ ). Obviamente, nesse modo de operação,  $I_L^B$  será determinada pela interface base/coletor, dependendo, em geral, de  $V_{BC}$ . Se ( $I_L^B$ ) for desprezível em relação à corrente de operação, pode-se escrever 2.9 como uma relação direta entre as correntes medidas:

$$\alpha = \left. \frac{I_C}{I_E} \right|_{V_{CB}} \quad (2.10)$$

Conforme mencionado anteriormente, as curvas características dos transistores bipolares são semelhantes às dos transistores de base metálica e de base permeável. Dessa forma, para melhor compreensão dessa seção, é apresentada na Figura 2.8a a curva característica em modo base comum de um transistor bipolar PNP inorgânico comercial ordinário BC558b, caracterizado da mesma forma que os transistores híbridos estudados neste trabalho. A região de interesse, chamada região ativa, está representada na figura, assim como a corrente de fuga  $I_L^B \approx 0$ . Comportamento semelhante é desejado nos transistores orgânico/inorgânicos. A Figura 2.8b apresenta o ganho de corrente  $\alpha$ . Para obtê-lo, basta calcular o coeficiente angular da reta ( $I_C \times I_E$ ), conforme a equação 2.10.

É possível ainda, através da operação do dispositivo no modo base comum, determinar se o transistor é realmente de base metálica ou de base permeável. Num

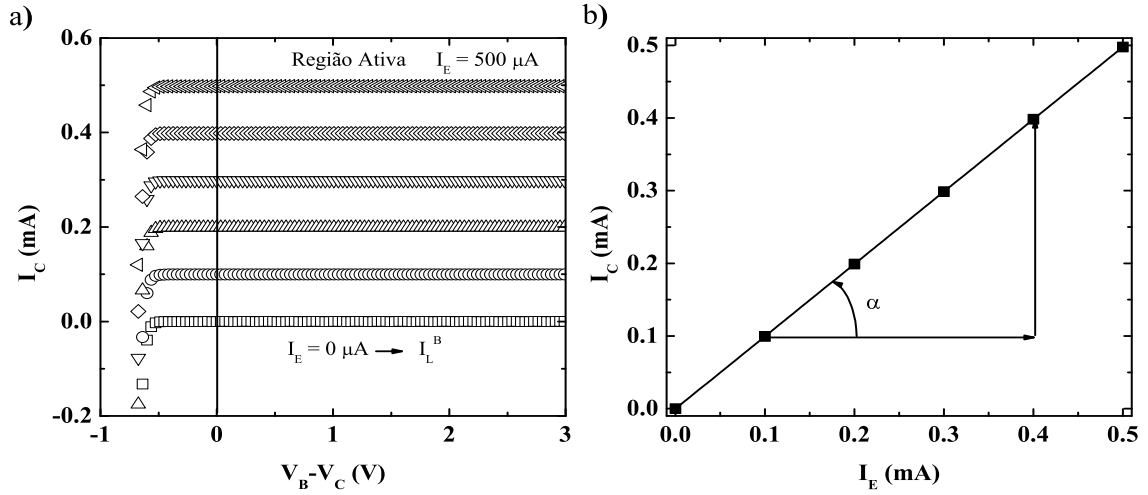


Figura 2.8: Operação de um transistor bipolar PNP BC558b em modo base comum. a) curva característica; e b) ganho de corrente.

transistor de base metálica, devido ao efeito de blindagem do campo elétrico na camada metálica, espera-se que a tensão entre emissor e base ( $V_{EB}$ ) seja independente da tensão entre coletor e base, para uma corrente de emissor constante:

$$\left. \frac{\partial V_{CB}}{\partial V_{EB}} \right|_{I_E} = 0 \quad (2.11)$$

De outro modo, caso haja buracos na camada de base, tornando-o transistor de base permeável, essa independência não é atingida, e haverá uma relação entre as duas tensões. Logo, basta realizar uma medida da tensão entre emissor e base em função da tensão entre coletor e base para uma corrente de emissor constante.

No modo emissor comum o eletrodo comum é o emissor. Para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre emissor e coletor de forma a controlar a corrente coletada pelo coletor. A curva característica é, então, dada pela corrente do coletor versus a tensão entre coletor e emissor ( $V_{CE}$ ), para diferentes correntes de base ( $I_B$ ). A eficiência de um dispositivo operando neste modo é dado pela razão entre as correntes de coletor e de base, a uma tensão entre coletor e emissor constante, sendo denominado pela letra grega  $\beta$ :

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial I_C}{\partial I_B} \right|_{V_{CE}} \quad (2.12)$$

A corrente de fuga ( $I_L^E$ ) no modo emissor comum é definida como a corrente

de coletor ( $I_C$ ) a uma corrente de base nula ( $I_B = 0$ ). Nesse modo de operação,  $I_L^E$  pode ser determinada pela interface emissor/coletor (caso haja orifícios na base) ou pela própria interface base/coletor, dependendo, em geral, de  $V_{EC}$ . Da mesma forma, se for desprezível em relação à corrente de operação, pode-se escrever 2.12 como uma relação direta entre as correntes medidas:

$$\beta = \left. \frac{I_C}{I_B} \right|_{V_{CE}} \quad (2.13)$$

O ganho de corrente  $\beta$  é, em geral, maior que 1. Isto quer dizer que para uma determinada corrente de base, uma corrente maior que  $I_B$  é coletada pelo coletor. Dessa forma, obtém-se amplificação de corrente, e dispositivos operando nesse modo podem atuar também como amplificadores não só de corrente mas também de tensão e potência.

Como em algumas medidas foram utilizados valores discretos de  $I_B$ , um ganho de corrente equivalente  $\beta^*$  é definido pela equação:

$$\beta^* = \frac{I_C - I_L^E}{I_B} \quad (2.14)$$

Esta equação não representa nada mais que uma razão entre diferenças de correntes de coletor e de base, considerando que  $I_L^E = I_C(I_B = 0)$ . Esta expressão é útil para mostrar a dependência do ganho de corrente  $\beta$  com  $V_{EC}$  e  $I_B$  ao mesmo tempo.

No caso de correntes de fuga desprezíveis, segue, da conservação de carga, que os ganhos de corrente  $\alpha$  e  $\beta$  estão conectados através da seguinte relação:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \alpha = \frac{\beta}{1 + \beta} \quad (2.15)$$

Logo, para se obter um alto ganho de corrente em modo emissor comum é preciso ter ganho de corrente em modo base comum próximo de 1.

A Figura 2.9a apresenta a curva característica em modo emissor comum de um transistor bipolar PNP inorgânico comercial ordinário BC558b, caracterizado da mesma forma que os transistores híbridos estudados neste trabalho. A região de interesse, chamada região ativa, está representada na figura, assim como a corrente de fuga  $I_L^E \approx 0$ . Comportamento semelhante é desejado nos transistores orgânico/inorgânicos. A Figura 2.9b apresenta o ganho de corrente equivalente  $\beta^*$  em função de  $V_{EC}$  e  $I_B$ , calculado a partir da equação 2.14.

No modo coletor comum o eletrodo comum é o coletor. Este modo de operação é análogo ao emissor comum, sendo comumente o sinal de entrada a corrente



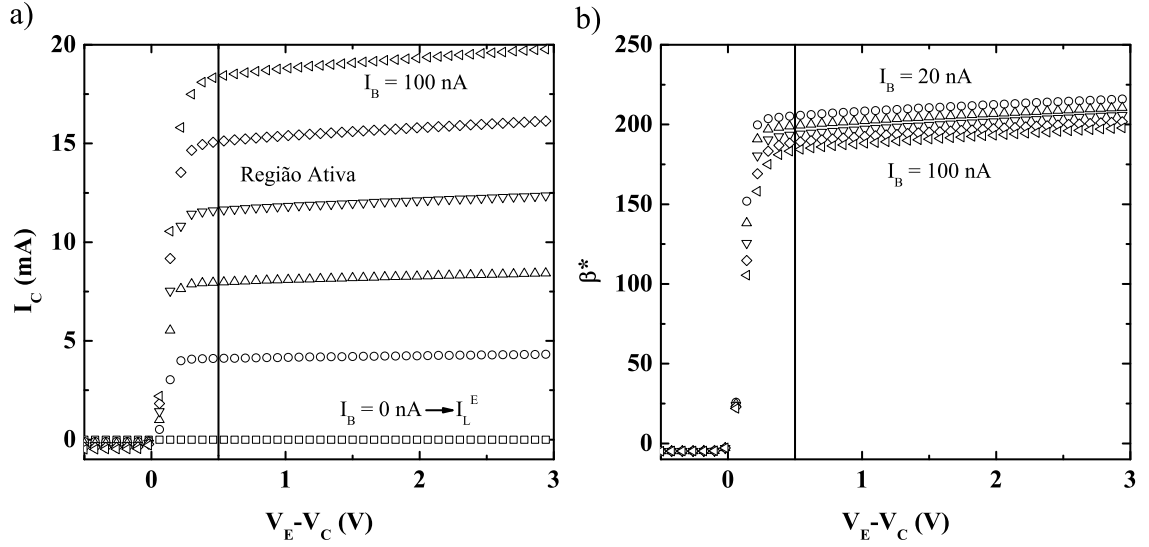


Figura 2.9: Operação de um transistor bipolar PNP BC558b em modo emissor comum. a) curva característica; e b) ganho de corrente.

de base. Contudo, o sinal de saída é a corrente de emissor. Assim, para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre coletor e emissor de forma a modular a corrente emitida pelo emissor. A curva característica é, então, dada pela corrente do emissor *versus* a tensão entre emissor e coletor ( $V_{EC}$ ), para diferentes correntes de base ( $I_B$ ). A configuração coletor comum é utilizada principalmente para o casamento de impedância, uma vez que essa configuração apresenta uma alta impedância de entrada e uma baixa impedância de saída [51]. Analogamente ao modo emissor comum, o ganho de corrente no modo coletor comum ( $\gamma$ ) é definido como:

$$\gamma \equiv \left. \frac{\partial I_E}{\partial I_B} \right|_{V_{EC}} \quad (2.16)$$

A corrente de fuga ( $I_L^C$ ) no modo coletor comum é definida como a corrente de emissor ( $I_E$ ) a uma corrente de base nula ( $I_B = 0$ ). Também nesse modo de operação,  $I_L^C$  poderá ser determinada pela interface emissor/coletor (caso hajam orifícios na base) ou pela própria interface base/coletor, dependendo, em geral, de  $V_{EC}$ . O ganho de corrente pode ser escrito da seguinte maneira para correntes de fuga desprezíveis:

$$\gamma = \left. \frac{I_E}{I_B} \right|_{V_{EC}} \quad (2.17)$$

Como em algumas medidas foram utilizados valores discretos de  $I_B$ , um ganho de corrente equivalente  $\gamma^*$  é definido pela equação:

$$\gamma^* = \frac{I_E - I_L^C}{I_B} \quad (2.18)$$

Esta equação não representa nada mais que uma razão entre diferenças de correntes de emissor e de base, considerando que  $I_L^C = I_E(I_B = 0)$ . Esta expressão é útil para mostrar a dependência do ganho de corrente  $\gamma$  com  $V_{EC}$  e  $I_B$  ao mesmo tempo.

A Figura 2.10a apresenta a curva característica em modo coletor comum de um transistor bipolar PNP inorgânico comercial ordinário BC558b, caracterizado da mesma forma que os transistores híbridos estudados neste trabalho. A região de interesse, chamada região ativa, está representada na figura, assim como a corrente de fuga  $I_L^C \approx 0$  nesse modo de operação. Comportamento semelhante é desejado nos transistores orgânico/inorgânicos. A Figura 2.10b apresenta o ganho de corrente equivalente  $\gamma^*$  em função de  $V_{EC}$  e  $I_B$ , calculado a partir da equação 2.18.

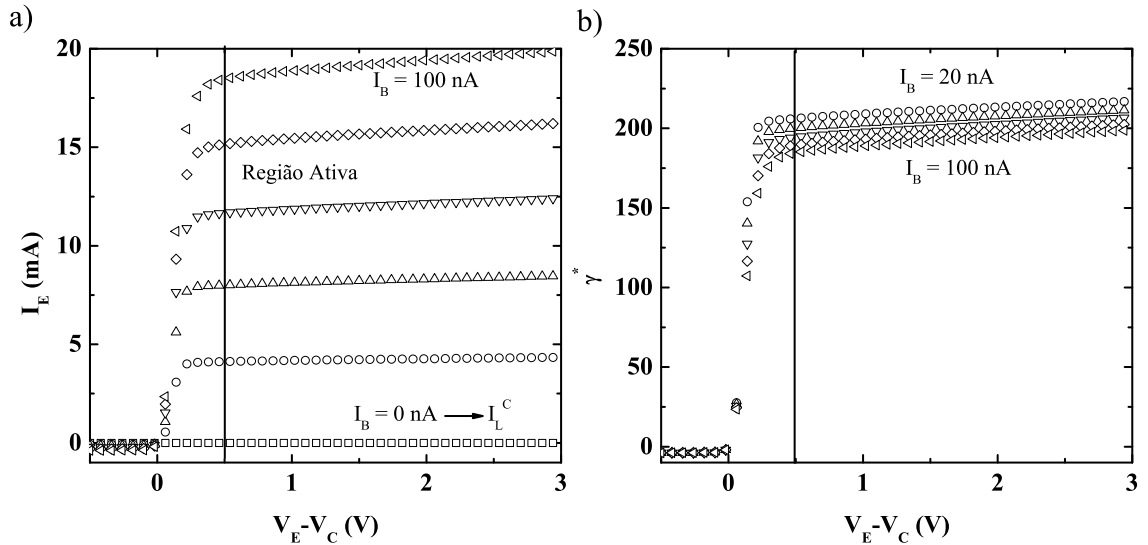


Figura 2.10: Operação de um transistor bipolar PNP BC558b em modo coletor comum. a) curva característica; e b) ganho de corrente.

Em resumo, o que se busca nestes transistores, principalmente, é um alto valor de ganho de corrente. Ou seja, em modo base comum busca-se um ganho de corrente próximo de 1, enquanto que em modo emissor comum e coletor comum busca-se o maior ganho possível, de forma a se obter uma alta amplificação. No entanto, apenas um alto ganho de corrente não é suficiente. Este também deve ser

constante, independente da corrente de base e da tensão entre emissor e coletor. Dessa forma, ao aplicar um sinal de entrada variável no tempo, não haverá distorção no sinal de saída do transistor.

Adicionalmente, uma baixa corrente de fuga, se possível em todos os modos de operação, é importante para diminuir o consumo de energia do dispositivo e o consequente aquecimento devido ao efeito Joule, além possibilitar uma maior razão ON/OFF do dispositivo. Essa razão é a relação entre os sinais de saída e de entrada. Quanto maior essa relação, mais fácil detectar o sinal de saída para pequenos sinais de entrada. Igualmente importante em relação ao consumo de energia são as tensões de operação, que devem ser baixas para possibilitar a aplicação prática destes dispositivos. Dessa forma, é importante entender os processos que controlam os transistores híbridos para obter dispositivos com todas estas características e tornar possível a sua implementação na eletrônica atual.

## Capítulo 3

# Materiais Orgânicos Conjugados

Este capítulo apresenta uma curta revisão bibliográfica abordando aspectos relevantes sobre os materiais orgânicos conjugados, em especial os derivados de indenofluoreno, além de uma revisão histórica sobre transistores híbridos orgânico/inorgânico e orgânicos de base metálica e de base permeável. É importante salientar que, por causa das diferentes propriedades entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos, as características de funcionamento dos transistores estudados neste trabalho podem diferir significativamente das apresentadas na seção anterior, para transistores inorgânicos. Devido à complexidade dos semicondutores orgânicos e sua recente aplicação a tais dispositivos, os processos físicos relevantes e importantes para o seu funcionamento não são completamente conhecidos.

Desde a descoberta do primeiro material orgânico de alta condutividade [52], novas aplicações para esses materiais não param de surgir. Diodos emissores de luz [2], dispositivos fotovoltaicos [53], memórias [54], osciladores [55], entre outros dispositivos já foram apresentados na literatura, e alguns já são até mesmo comercializados.

Os dispositivos eletrônicos comerciais atualmente são construídos baseados em semicondutores inorgânicos, os quais exigem processos de fabricação de alto custo como ultra-alto vácuo, epitaxia de feixe molecular, tratamentos térmicos a altas temperaturas, salas limpas, entre outros. A grande vantagem comercial dos semicondutores orgânicos é, então, o baixo custo de processamento, utilizando técnicas não tão sofisticadas como deposição simples (“*casting*”), deposição por centrifugação (“*spin-coating*”) ou sublimação térmica a vácuo, o que possibilita uma redução do preço final de produtos que utilizam tal tecnologia. Além disso, existe a possibili-

dade de construção de dispositivos em grandes áreas ativas [56] e até em substratos flexíveis [57], o que não pode ser conseguido com a atual tecnologia e processamento de semicondutores inorgânicos.

Mas ainda há outras diferenças a serem consideradas. Como a maior parte dos semicondutores inorgânicos são utilizados em forma cristalina, ao combinar diferentes materiais é preciso que haja compatibilidade entre os parâmetros de rede, de tal forma a não induzir uma alta densidade de defeitos na rede cristalina, o que pode reduzir a qualidade dos dispositivos construídos. Isso limita fortemente as combinações possíveis de materiais que podem ser utilizados [4].

Já os materiais orgânicos podem ser crescidos ou depositados sobre praticamente qualquer substrato, sem a preocupação de compatibilizar parâmetros de rede [3], mesmo porque muitos filmes orgânicos são amorfos, não havendo a necessidade de uma estrutura cristalina para se atingir condições de condução elétrica. A enorme variedade de materiais orgânicos conjugados permite uma liberdade muito maior de escolha, além de oferecer uma gama de materiais com propriedades específicas distintas.

Dessa forma, combinar a facilidade de processamento dos materiais orgânicos com as boas características elétricas dos semicondutores inorgânicos em dispositivos híbridos é um bom meio de otimizar os dispositivos atuais e permitir o ingresso dos semicondutores orgânicos no uso da atual tecnologia baseada nos inorgânicos.

### 3.1 Transporte em Semicondutores Orgânicos

O transporte de carga em semicondutores orgânicos amorfos é caracterizado pela localização dos estados eletrônicos em moléculas individuais e pela desordem na posição dos níveis de energia destas moléculas. Como resultado, o transporte de carga ocorre via saltos termicamente ativados, com uma mobilidade de portadores de carga que tipicamente cresce com o campo elétrico e a temperatura [58]. A mobilidade é definida como velocidade por unidade de campo elétrico. Se o campo ao longo do material não for homogêneo, a mobilidade será um grandeza local, tendo diferentes valores dentro do material. A mobilidade pode ser modelada pela expressão empírica de Gill [58, 59]:

$$\mu(F, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT_{eff}}\right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT_{eff}}\right) \quad (3.1)$$

onde  $E_0 = kT_0$  é a energia para os saltos a campo elétrico nulo,  $\mu_0$  e  $\beta$  são constantes,  $F$  é o campo elétrico e  $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$ .

Este modelo de transporte termicamente ativado é chamado “*hopping*”. Um portador de carga move-se de uma molécula a outra saltando ou tunelando a barreira entre os estados energéticos localizados no interior do material [59, 60]. Estes saltos só são possíveis se assistidos por fônons<sup>1</sup>, e dependem da sobreposição das funções de onda dos sítios inicial e final [59, 61]. A probabilidade do salto é determinada pela distância espacial e diferença de energia entre os dois estados. Se o salto ocorre de um estado de menor energia para um de maior energia, o portador necessita absorver um fônon, se ocorre de um estado de maior energia para um de menor energia o portador emite um fônon ao saltar. O tempo que o portador de carga permanece em cada sítio é o fator que limitará, a nível macroscópico, a corrente no dispositivo e, conseqüentemente, a sua mobilidade.

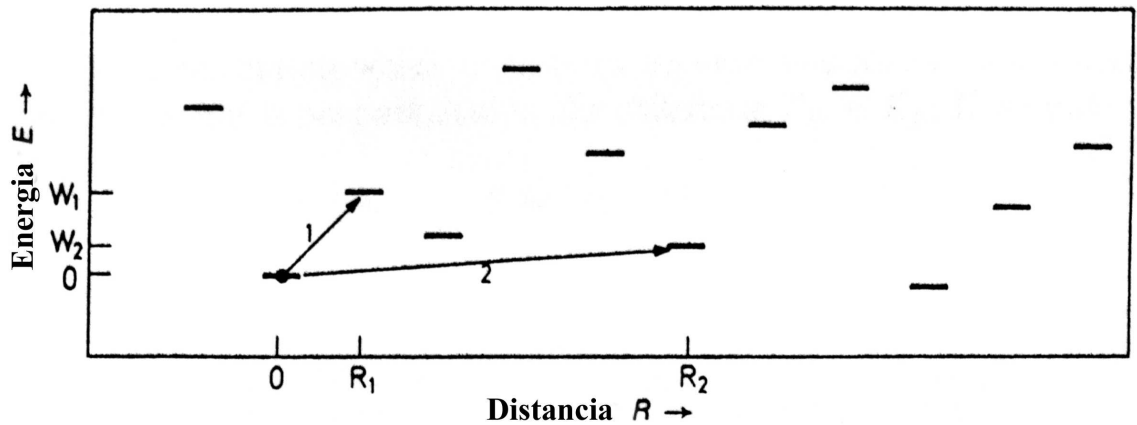


Figura 3.1: Representação do mecanismo de transporte termicamente ativado assistido por fônons (“hopping”). Os saltos ocorrem entre os estados localizados distribuídos estatisticamente em posição e energia. Retirado da Ref. [59]

Num dispositivo a limitação da corrente pode ser tanto pelo transporte ao longo do material quanto pelo contato eletrodo/material orgânico. Se o contato eletrodo/material orgânico não for ôhmico, a limitação da corrente se dará pela injeção, ou seja, devido a barreiras de potencial na interface. O eletrodo, então, não consegue injetar eficientemente portadores dentro do material orgânico. Em polímeros e moléculas orgânicos conjugados, os dois processos que limitam a cor-

<sup>1</sup>quanta de vibrações da rede

rente pela injeção mais reportados na literatura são o de tunelamento e o de injeção termiônica [59].

## 3.2 Injeção em Interfaces Metal/Semicondutor

Esta seção tem por objetivo resumir rapidamente os principais conceitos sobre transporte eletrônico em semicondutores orgânicos e sobre dois importantes modelos que tratam da injeção de portadores de carga majoritários em interfaces metal/semicondutor. Os modelos a seguir apresentados foram desenvolvidos inicialmente para explicar os fenômenos observados em semicondutores inorgânicos, podendo ser estendidos aos semicondutores orgânicos com alguma limitação ou modificação.

### 3.2.1 Injeção Termiônica

O modelo de injeção termiônica, também conhecido como emissão Schottky [49], é válido quando a altura de barreira  $\varphi$  é da ordem da energia térmica dos portadores, ou seja,  $\varphi \approx kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. De acordo com esse modelo, os portadores saltam através da barreira de energia na interface devido à energia térmica. Inicialmente esse modelo tratava interfaces metal/vácuo, descrevendo bem interfaces de sólidos com pequeno espalhamento de portadores de carga [62], onde a densidade de corrente é dada pela equação 2.1. Entretanto, em sistemas cujos sólidos apresentam um pequeno livre caminho médio de portadores de carga, ou seja, baixa mobilidade, como é o caso de semicondutores orgânicos, o modelo de Simmons é o mais adequado. A densidade de corrente macroscópica medida pode ser descrita pela seguinte equação [63]:

$$J = qN_\nu \mu F \exp\left(\frac{-\varphi + \beta F^{1/2}}{kT}\right) \quad (3.2)$$

onde  $q$  é a carga elétrica elementar,  $N_\nu$  é a densidade de estados energéticos,  $\mu$  é a mobilidade<sup>2</sup>,  $F$  é o campo elétrico,  $\varphi$  é altura de barreira de potencial,  $T$  é a temperatura e  $\beta$  é dado pela relação:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} \quad (3.3)$$

---

<sup>2</sup>Neste caso específico a mobilidade é considerada constante

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do material. Nesse modelo, a densidade de corrente é altamente dependente da temperatura. Para maiores detalhes veja [49] ou [60].

### 3.2.2 Injeção por Tunelamento

O modelo de injeção por tunelamento, também conhecido como emissão de campo, é válido quando a altura de barreira  $\varphi$  é muito maior que a energia térmica dos portadores, ou seja,  $\varphi \gg kT$ , além da necessidade da existência de altos campos elétricos, pois assume que o portador tunela através da barreira entre o eletrodo e o nível energético do material. Tal tunelamento depende, obviamente, do formato da barreira. O modelo de Fowler-Nordheim assume uma barreira triangular, e a densidade de corrente medida é proporcional a [64, 65]:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{\frac{3}{2}}}{3qhF}\right) \quad (3.4)$$

onde  $J$  é densidade de corrente,  $m^*$  é a massa efetiva do portador,  $q$  é a carga elementar do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $F$  é o campo elétrico no material.

Entretanto, esse modelo não assume uma função de distribuição a temperaturas acima de 0 K, considerando que a densidade de estados independe da temperatura. Tal hipótese o torna inválido em regimes de baixos campos. Uma correção nesse sentido foi proposta por Koehler *et al* [66], levando em consideração a distribuição de Fermi a temperaturas maiores que 0 K no semiconductor orgânico:

$$J(T) = \frac{q^2\pi kT}{h^2} \sqrt{\frac{m^*}{2\varphi}} F \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{\frac{3}{2}}}{3qhF}\right) \frac{1}{\text{sen}(\beta kT)} \quad (3.5)$$

onde  $\beta$  é descrito por:

$$\beta = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}\varphi}{qhF} \quad (3.6)$$

Dessa forma, mesmo com a correção, nesse modelo a densidade de corrente é pouco dependente da temperatura. Para maiores detalhes veja [49] ou [60].

## 3.3 Transistores Híbridos e Orgânicos - Revisão Histórica e Estado da Arte

O primeiro transistor construído com semicondutores orgânicos que não pertence à classe dos transistores de efeito de campo foi apresentado na literatura somente em 1994, por Yang e Heeger [67], e foi chamado de triodo de grade polimérica



(PGT), em analogia aos triodos em tubo a vácuo. O transistor funcionava na realidade como um PBT, mas a base neste caso consistia de uma blenda de materiais orgânicos: o semicondutor PANI:CSA<sup>3</sup> dopado com o polímero isolante PES<sup>4</sup>, formando uma espécie de rede condutora. Além da PANI:CSA foi utilizado ainda o polímero MEH-PPV<sup>5</sup>, na estrutura Al/MEH-PPV/PANI:CSA/MEH-PPV/Ca. Dessa forma, portadores eram injetados no MEH-PPV através dos eletrodos metálicos, e a corrente poderia ser controlada através da aplicação de tensão sobre a fina camada de PANI:CSA, tal qual num triodo a vácuo. O ganho de corrente no modo emissor comum<sup>6</sup> neste dispositivo foi de aproximadamente 4,5, e, segundo os autores, pôde ser operado a uma frequência máxima de 10 MHz. Mas as tensões de operação de tal dispositivo eram relativamente altas, da ordem de 20 V. A grande vantagem deste dispositivo é a sua fácil processabilidade. Ao contrário dos semicondutores inorgânicos, tanto o MEH-PPV quanto a PANI:CSA são depositados sobre o Al em atmosfera ambiente, por centrifugação, uma técnica rápida, fácil e barata, ao contrário das técnicas SPE e MBE utilizadas para o crescimento de semicondutores inorgânicos.

Três anos depois, um dispositivo similar foi construído [68], mas utilizando fulereno (C<sub>60</sub>) no lugar do MEH-PPV, e eletrodos de Al. Ao contrário do MEH-PPV, o fulereno é depositado por sublimação térmica a vácuo, resultando em filmes com maior controle de espessura e homogeneidade. Apesar de operar a baixas tensões ( $\sim 5$  V) e densidades de corrente altas para semicondutores orgânicos ( $\sim 1$  mA/cm<sup>2</sup>), foi obtido um ganho de tensão de apenas 0,3.

Uma abordagem diferente para a construção de uma base permeável foi utilizada por Kudo *et al* em 2000 [69]. Fazendo uso do efeito de sombreamento na evaporação de metais com duas fontes, uma fina camada de Al em forma de grade foi depositada como base metálica, estando entre duas camadas evaporadas de um material orgânico, CuPc<sup>7</sup>. Este dispositivo foi relacionado a um transistor de indução estática<sup>8</sup> (SIT), sendo capaz de operar a baixas tensões. A geometria vertical na qual foi construído se mostrou mais promissora que a geometria planar, possibilitando dispositivos mais rápidos e eficientes [70], devido à menor largura efetiva do

<sup>3</sup>polianilina protonada com ácido canforsulfônico

<sup>4</sup>resina poliéster solúvel

<sup>5</sup>poli(2-metóxi-5-(2-etilexilóxi)-p-fenileno vinileno)

<sup>6</sup>os ganhos de corrente citados nesta seção referem-se ao ganho de corrente em modo emissor comum, exceto se o ganho for menor que 1 ou se especificado explicitamente no texto

<sup>7</sup>ftalocianina de cobre

<sup>8</sup>em inglês “*static induction transistor*” - para detalhes sobre este tipo de transistor veja [18]

“canal”. Uma comparação entre dispositivos planares e verticais também foi realizada anos mais tarde por Yang *et al* [71], chegando-se à mesma conclusão. Além disso, essa estrutura vertical tornou possível a integração de um diodo emissor de luz (LED) junto ao transistor (OLET), no mesmo dispositivo, sendo que o controle da emissão de luz do LED era feito através da corrente no SIT [72].

Contudo, tanto as correntes quanto as luminâncias obtidas ainda não eram altas o suficientes para as aplicações desejadas, sendo alcançadas apenas no ano seguinte. Ma *et al* [73] atingiram valores de corrente capazes de suprir um LED polimérico ( $4 \text{ A/cm}^2$ ), enquanto Meruvia *et al* [5] reportaram um PBT híbrido orgânico/inorgânico, cujo ganho de corrente em modo base comum é muito próximo de 1 a uma corrente de 10 mA, havendo um ganho de corrente equivalente em modo emissor comum próximo de 100. Este dispositivo foi construído utilizando silício tipo n (Si-n) como coletor e substrato. Ouro (Au) foi depositado sobre o Si-n por evaporação a vácuo para compor a base, e em seguida,  $\text{C}_{60}$  para atuar como emissor, depositado pela mesma técnica, sendo que o transporte majoritário é dado por elétrons. Dessa forma, pôde-se casar as boas características de transporte dos semicondutores inorgânicos com a fácil processabilidade dos semicondutores orgânicos, além de haver a possibilidade de compatibilidade com a eletrônica atual, baseada no silício.

A grande disponibilidade de materiais orgânicos com variadas propriedades eletrônicas fez crescer o estudo sobre estes dispositivos e o seu desenvolvimento se intensificou, tanto com relação aos transistores híbridos quanto aos transistores orgânicos. Além de tentar entender o seu funcionamento, dispositivos altamente eficientes também foram, e ainda são, procurados.

Existe uma maior variedade de transistores orgânicos, devido, obviamente, à maior flexibilidade na escolha de materiais para uso tanto como emissor quanto coletor. De uma série de materiais orgânicos, Zorba *et al* [74] conseguiram construir transistores apenas com  $\text{Alq}_3$ <sup>9</sup> e TPD<sup>10</sup> devido, principalmente, à morfologia dos filmes, que em alguns casos permitem o surgimento de curtos-circuitos entre os eletrodos metálicos. Mas ao utilizar semicondutores com diferentes níveis de energia no mesmo dispositivo, vários autores reportaram dispositivos com bons ganhos de corrente.

Fujimoto *et al* [75, 76] reportaram ganhos de corrente próximos a 180 em

---

<sup>9</sup>tris(8-hidroxiquinolina)alumínio

<sup>10</sup>N,N'-di(metilfenil)-N,N'-difenilbenzidina

dispositivos com uma base de 20 nm de Al e Me-PTC<sup>11</sup> e C<sub>60</sub> como eletrodos orgânicos evaporados, havendo uma dependência com o eletrodo metálico e a espessura da base. Chao *et al* [77] obtiveram ganho próximo a 25 na estrutura ITO/P3HT<sup>12</sup>/Al/LiF<sup>13</sup>/PVK<sup>14</sup>/Au, onde a deposição é feita por centrifugação. Segundo os autores, a camada isolante de LiF entre o emissor e a base diminui o nível de Fermi do Al em relação ao HOMO do PVK, aumentando a diferença de energia entre o PVK e o P3HT, favorecendo a coleta dos portadores, além de melhorar a estabilidade e a reprodutibilidade dos dispositivos. Essa mesma característica foi observada novamente em dispositivos ITO/PEDOT:PSS<sup>15</sup>/P3HT/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiF/P3HT/Au [78] e ITO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NPB<sup>16</sup>/Al:Ca/Al/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al [79, 80], quando expostos ao ar atmosférico ou submetidos a um tratamento térmico. Segundo os autores, tal procedimento cria uma pequena camada isolante de óxido na base metálica, se verificando experimentalmente uma melhora nas características dos dispositivos. Os ganhos de corrente obtidos foram 31 e 270, respectivamente.

Entretanto, estruturas mais complexas envolvendo mais de uma camada orgânica no emissor ou no coletor utilizadas por Yang *et al* [81, 82] e Cheng *et al* [83] tiveram resultados piores, chegando a ganhos de corrente máximo de apenas 8 e 2, respectivamente. Alguns estudos teóricos também foram feitos com o objetivo de entender o transporte através dos orifícios da camada de base e simular as suas características elétricas [84, 85].

Na tentativa de obter ganhos de corrente maiores, diferentes técnicas foram empregadas por diferentes grupos de pesquisa na construção dos dispositivos. Enquanto Mathew *et al* [86] utilizaram um processo de esfoliação mecânica para controlar as aberturas na base metálica, Fujimoto *et al* [87, 88] desenvolveram uma técnica através da utilização de microesferas de poliestireno, posteriormente adaptada e utilizada por Chao *et al* [89, 90], obtendo o maior ganho de corrente reportado para estes dispositivos, aproximadamente 10<sup>4</sup>. Esta técnica permitiu a construção de um OLET integrado altamente eficiente em 2008 [78], apesar de já ter sido reportado no ano anterior dispositivo semelhante, mas não tão eficiente [91].

Finalmente, Watanabe *et al* [92] mostraram a equivalência entre as carac-

<sup>11</sup>N,N'-dimetil-3,4,9,10-perileno tetracarboxílico diimida

<sup>12</sup>poli(3-hexiltiofeno)

<sup>13</sup>fluoreto de lítio

<sup>14</sup>poly(9-vinilcarbazol)

<sup>15</sup>poli(3, 4)etilenodioxítiofeno:poliestirenosulfonato

<sup>16</sup>N,N'-difênil-N,N'-bis(1-naftilfenil)-1, 1'-bifenil-4, 4'-diamina

terísticas de transistores construídos sobre substratos flexíveis e rígidos. Mais tarde, o dispositivo flexível foi caracterizado sob as condições de estresse mecânico [93], demonstrando a versatilidade do uso dos semicondutores orgânicos também nesta classe de dispositivos.

Enquanto os dispositivos orgânicos operam, em sua maioria, com portadores positivos, os dispositivos híbridos podem operar tanto com portadores majoritários positivos [94, 95] quanto negativos [96, 97, 98, 99]. Além disso, os maiores ganhos de corrente obtidos até o presente momento foram em transistores híbridos orgânico/inorgânico, utilizando Si como coletor. Em dispositivos tipo n o ganho atingiu valores próximos a 4500 [99], enquanto que dispositivos tipo p chegaram a apresentar valores próximos a  $6 \times 10^4$  [95].

Para atingir ganhos de corrente tão altos, diferentes estruturas foram propostas na tentativa de otimizar as características dos dispositivos. Yi *et al* [99] utilizou uma camada de base bimetálica composta de Au/Al. Com o alinhamento dos níveis de Fermi dos metais da base, ocorre um aumento significativo entre as energias do LUMO do emissor e da banda de condução do coletor, o que faz aumentar a eficiência de coleta dos portadores devido à menor probabilidade de reflexão quanto-mecânica na interface base/coletor. Adicionalmente, dois semicondutores orgânicos foram utilizados como emissor na estrutura Alq<sub>3</sub>/BALq<sub>3</sub>. Uma vez que o BALq<sub>3</sub><sup>17</sup> tem níveis de LUMO maiores que o Alq<sub>3</sub>, ele é capaz de injetar elétrons com maior energia, aumentando a sua probabilidade de atravessar a base e alcançar o coletor. Além disso, o Alq<sub>3</sub> diminui a barreira de injeção de carga do eletrodo metálico para o BALq<sub>3</sub>. Abordagem semelhante foi utilizada por Feng *et al* [95] ao utilizar uma camada de base composta de Ca/Al/Ca em dispositivos tipo p, obtendo, assim, dispositivos altamente eficientes.

Altos ganhos de corrente também foram reportados em transistores híbridos de base orgânica por Rossi *et al* [100], ao utilizar a blenda polimérica condutora comercial PEDOT:PSS como base pseudo-metálica. Contudo, o ganho de corrente nestes dispositivos é extremamente dependente tanto da corrente na base quanto da tensão entre emissor e coletor. Isto limita a sua aplicação prática, especialmente ao utilizar sinais dependentes do tempo (sinais AC). Ganhos de corrente constantes foram obtidos ao utilizar o polímero dopado SPAN<sup>18</sup> como camada de base [101], embora o dispositivo reportado tenha a característica de base metálica, e não per-

<sup>17</sup>bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-biphenyl-4-olato) aluminum

<sup>18</sup>polianilina sulfonada

meável.

Enfim, na maioria dos casos, foi observada grande corrente de fuga quando operando os dispositivos no modo emissor comum. Assim, apesar do ganho elevado, a razão ON/OFF é pequena. Dessa maneira, muito ainda tem de ser feito para aperfeiçoar o desempenho destes transistores.

### 3.4 2,6–Difenilindenofluoreno e Demais Indenofluorenos

As moléculas orgânicas 2,6–Difenilindenofluoreno (DPIF), 2,6–Bis(2–tiofeno)indenofluoreno (DTIF) e 2,6–Bis(3,5–difluorofenil)indenofluoreno (DFDPIF) foram sintetizadas no Departamento de Química da Universidade de Carleton, Canadá, pelo grupo de pesquisa do prof. Dr. Zhi Yuan Wang. As suas estruturas químicas estão representadas na figura 3.2.

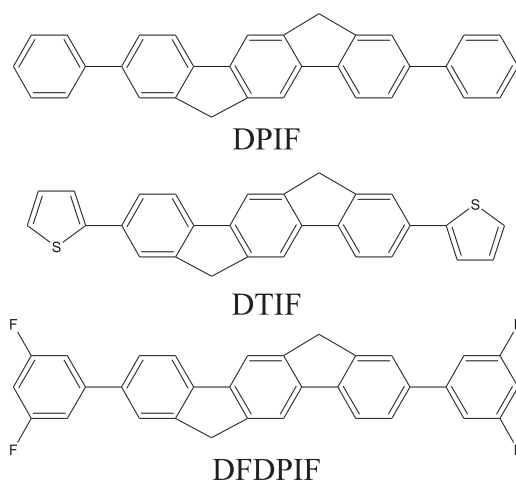


Figura 3.2: *Estrutura química das moléculas orgânicas DPIF, DTIF e DFDPIF.*

O material DPIF foi escolhido para constituir o emissor na maior parte dos transistores híbridos por apresentar características favoráveis a um bom desempenho dos dispositivos. Algumas de suas propriedades físicas e químicas já foram estudadas, principalmente pelo grupo que a sintetizou, e os detalhes dessas propriedades e de sua síntese podem ser encontrados na literatura [102, 103]. Serão apresentadas apenas as características mais importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

As propriedades dos demais indenofluorenos não serão apresentadas por não terem sido extensamente utilizados ao longo deste trabalho.

Apesar de não se saber os valores das mobilidades de elétrons e buracos, espera-se que, como a maior parte dos materiais orgânicos, o DPIF transporte majoritariamente portadores positivos (buracos). O seu nível de energia mais alto ocupado (HOMO) se encontra em  $-5,2$  eV, enquanto que o seu nível de energia mais baixo desocupado (LUMO) se encontra em  $-2,2$  eV. Estes níveis de energia favorecem a injeção de buracos de um eletrodo metálico de alta função trabalho (como Au ou Ni, por exemplo) para dentro da camada orgânica. Confira a Figura 4.2. Da mesma forma, o DTIF apresenta níveis de energia muito próximos do DPIF:  $-5,1$  eV para o HOMO e  $-2,1$  eV para o LUMO. Contudo, os níveis de energia do DFDPIF permanecem desconhecidos.

O grupo de pesquisa que sintetizou os indenofluorenos realizou estudos morfológicos e estruturais de filmes de DPIF. Por ser uma molécula pequena, espera-se que seja possível depositá-la por sublimação térmica a vácuo. Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG) mostraram que os filmes de DPIF são muito estáveis, mesmo a temperaturas relativamente altas para materiais orgânicos. A figura 3.3 apresenta estas medidas. Pode-se observar da medida de DSC que o fluxo de calor é praticamente constante até temperaturas próximas de  $430$  °C, quando então ocorre uma abrupta absorção de calor. Isto indica que nesta temperatura o material absorve calor e sublima, conforme verificado pela medida de TG. Não há perda de massa até temperaturas próximas de  $410$  °C, quando então o material começa a sublimar. Portanto, não é esperado nenhum tipo de degradação do DPIF até a sua temperatura de sublimação. Logo, a técnica de deposição por sublimação térmica a vácuo pode, a princípio, ser utilizada sem a preocupação de degradação do material orgânico.

Imagens de Microscopia de Força de Atômica (AFM) e Difração de Raios-X foram feitas em filmes de DPIF depositados por sublimação térmica a vácuo. Da figura 3.4 pode-se observar que os filmes formados são compactos, tanto sobre vidro quanto sobre PEDOT:PSS, consistindo de grãos com tamanhos similares no primeiro caso e de um filme bastante liso e homogêneo no segundo. A difratometria de raio-X revela um filme em parte cristalino, devido ao surgimento de quatro grandes picos bem definidos. Mas a linha de base não constante indica que parte do filme formado é amorfo, como esperado em materiais orgânicos.

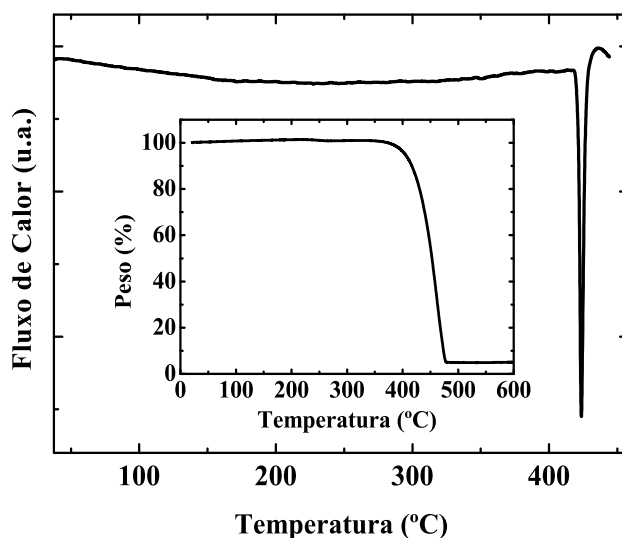


Figura 3.3: Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Interior: Análise Termogravimétrica (TG), de filme de DPIF.

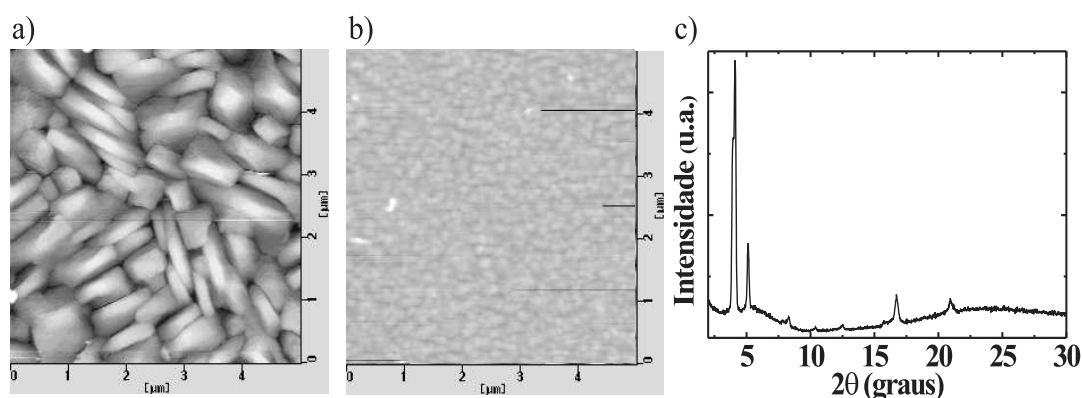


Figura 3.4: Imagens de Microscopia de Força de Atômica (AFM) de a) DPIF sobre vidro; b) DPIF sobre PEDOT:PSS; e medidas de c) Difração de Raios-X, de filmes de DPIF depositados por sublimação térmica a vácuo.

A aplicabilidade do DPIF foi verificada com a sua utilização em diferentes dispositivos, dentre eles diodos emissores de luz e transistores de efeito de campo, onde a camada de DPIF foi utilizada como camada ativa. Devido à configuração e polarização utilizadas no funcionamento destes dispositivos, é provável que o transporte seja dado majoritariamente por portadores positivos. Dessa forma, os transistores construídos neste trabalho têm o caráter positivo, ou seja, são dispositivos tipo p.

# Capítulo 4

## Métodos Experimentais

Este capítulo aborda os detalhes dos processos experimentais envolvidos na construção e caracterização dos dispositivos.

### 4.1 Materiais Utilizados

As moléculas orgânicas 2,6-Difenilindenofluoreno (DPIF), 2,6-Bis(2-tiofeno)indenofluoreno (DTIF) e 2,6-Bis(3,5-difluorofenil)indenofluoreno (DFDPIF) foram sintetizadas no Departamento de Química da Universidade de Carleton, Ottawa, Canadá, pelo grupo de pesquisa do prof. Zhi Yuan Wang. Os detalhes da síntese e a obtenção de algumas propriedades morfológicas e ópticas, como absorbância e fluorescência, da molécula DPIF podem ser encontradas na literatura [102, 103], assim como os valores dos seus níveis de energia. Mais informações sobre estes materiais orgânicos podem ser encontradas na seção 3.4, que detalha algumas de suas propriedades físicas e químicas. Também foi utilizada a molécula conjugada comercialmente adquirida N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB) em parte do trabalho. Os níveis de energia HOMO e LUMO são aproximadamente  $-5,3$  eV e  $-2,4$  eV, respectivamente [104]. A sua estrutura química pode ser observada na Figura 4.1. Todos estes materiais foram utilizados como emissor orgânico nos transistores.

O silício utilizado é levemente dopado com portadores positivos (Boro) cuja resistividade varia de 4 a 6  $\Omega \cdot cm$ , sendo comumente chamado de silício tipo p (Si-p). É comprado da Heliodinâmica na forma de uma bolacha cristalina (100), a qual é cortada nas dimensões desejadas ( $\sim 1$  cm<sup>2</sup> neste trabalho). Dessa forma, é utilizado



também como substrato, sendo construído o dispositivo sobre a bolacha de silício. As suas energias das bandas de valência e condução residem próximas de  $-5,2$  eV e  $-4,1$  eV respectivamente. O Si-p foi utilizado como coletor nos transistores.

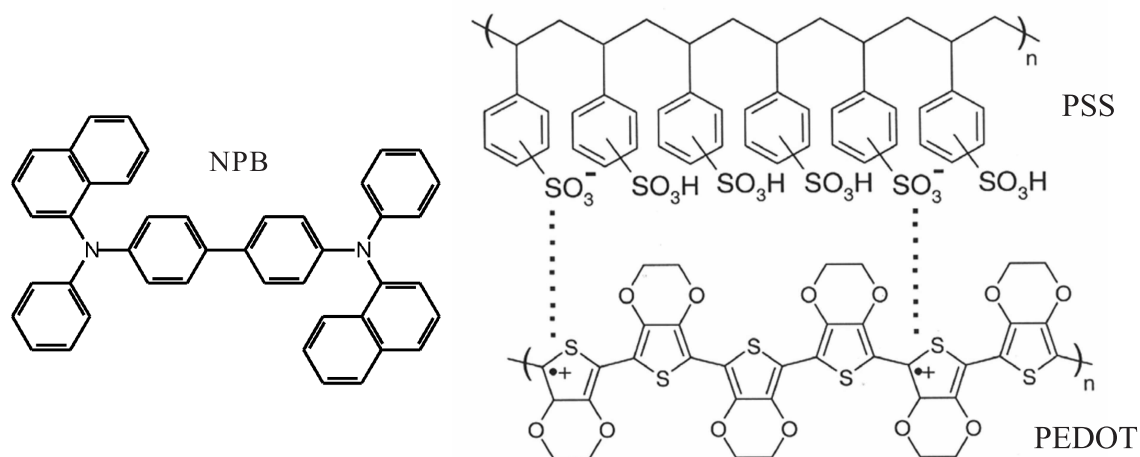


Figura 4.1: *Estrutura Química do NPB e do PEDOT:PSS [111].*

Os metais utilizados são o ouro (Au), o níquel (Ni), o estanho (Sn), o alumínio (Al) e o cálcio (Ca), cujas funções trabalho são aproximadamente  $-5,1$  eV,  $-5,1$  eV,  $-4,4$  eV e  $-4,3$  e  $-2,9$  eV [105], respectivamente, e têm alto grau de pureza ( $\geq 99\%$ ). O Au foi usado apenas como contato superior e o Sn e o Ca apenas como camada de base, enquanto o Al foi utilizado em ambos.

Para evitar uma grande resistência de contato entre os eletrodos semicondutores e o sistema de medida é preciso inserir materiais que favoreçam o contato ôhmico do semicondutor com o metal do circuito de medida. Dessa forma, sobre parte da bolacha de silício foi depositada a liga eutética de gálio e índio (Ga:In). Por ser líquida a temperaturas acima de  $29,6^\circ\text{C}$ , esta liga pode ser depositada passando-se um cotonete contendo a liga sobre a área desejada.

Sobre o semicondutor orgânico DPIF primeiramente depositou-se a blenda polimérica PEDOT:PSS e, em seguida, Al. O PEDOT:PSS é uma blenda comercial dopada positivamente, e é comprada da Bayer em solução aquosa. Ela tem a característica de formar contatos ôhmicos com os eletrodos inorgânicos [106, 107, 108], sendo comumente considerada um eletrodo orgânico. Uma das vantagens de se utilizar este material é seu baixo nível de Fermi, aproximadamente  $-5,1$  eV [107], o que favorece a injeção de portadores positivos do PEDOT:PSS para o HOMO dos

materiais orgânicos. Por isso, é muito utilizada, principalmente em diodos emissores de luz orgânicos, como camada injetora de buracos, aumentando a eficiência destes dispositivos [109, 110]. Num segundo momento utilizou-se apenas Au sobre o DPIF, obtendo-se resultados melhores que os anteriores em termos de tensão de operação dos dispositivos. A figura 4.1 mostra a estrutura química do PEDOT:PSS.

Numa última etapa, novamente foi utilizado o Al como contato superior, mas em substituição ao PEDOT:PSS, foi utilizada uma fina camada de Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ ). Conforme reportado na literatura, este material é capaz de melhorar a injeção tanto de buracos quanto de elétrons de eletrodos metálicos em semicondutores orgânicos, aumentando a eficiência de diodos emissores de luz orgânicos [112], transistores de efeito de campo [113] e até de transistores híbridos verticais [95, 97]. O níveis de energia dos diferentes materiais utilizados são apresentados na Figura 4.2.

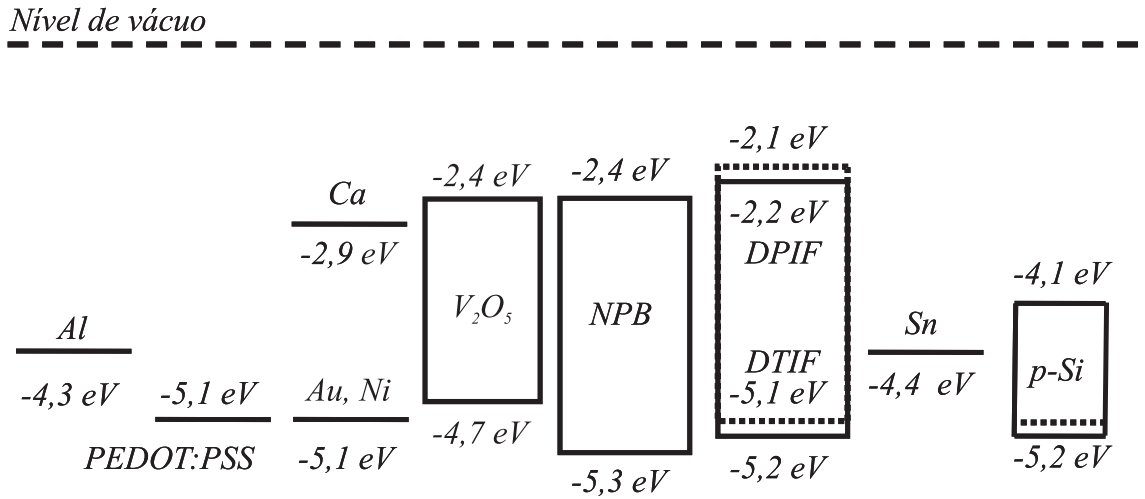


Figura 4.2: Níveis de energia dos materiais utilizados no trabalho. Em tracejado os níveis do DTIF.

## 4.2 Preparação de Amostras

### 4.2.1 Limpeza dos Substratos

Antes da construção dos dispositivos é necessário realizar a limpeza do substrato de silício a ser utilizado. Primeiramente as lâminas são colocadas em banho de

ultra-som em acetona por 20 minutos para remoção de sujeira e gordura. Em seguida, são colocadas novamente em banho de ultra-som por 20 minutos em isopropanol, para remoção de qualquer resíduo de acetona que tenha ficado nas lâminas. As lâminas são, então, secas em jato de ar comprimido.

Para a remoção da camada superficial de óxido de silício utiliza-se uma solução de ácido fluorídrico (HF) dissolvido em água destilada (H<sub>2</sub>O) a uma concentração de 5%. A lâmina de silício é mergulhada na solução e, após 5 segundos, é retirada perpendicularmente à superfície da solução. Como o silício é hidrofóbico, se a lâmina sair seca, sem gotas da solução, a lâmina está limpa e basta secar com uma pistola de ar comprimido. Sabendo que o óxido de silício é hidrofílico, se a lâmina ainda conter gotas significa que nem toda a camada de óxido foi removida, e repete-se este processo até que a lâmina esteja completamente limpa.

### 4.2.2 Deposição dos Materiais

A deposição da maior parte dos materiais utilizados é feita por evaporação (ou sublimação, no caso dos materiais orgânicos) térmica a vácuo. A pressão é de aproximadamente  $6 \times 10^{-6}$  torr e a temperatura do substrato é ambiente. Cada material é posto num cadinho específico e pesado numa balança de precisão. A evaporação se dá quando, ao passar corrente elétrica pelo cadinho, ocorre o seu aquecimento. Esta técnica permite obter filmes bastante homogêneos com espessuras finas (da ordem de nanômetros). O controle da espessura pode ser feito alterando-se a quantidade de material evaporado ou alterando-se a distância do substrato até o cadinho. Neste último caso é preciso ter cuidado, pois se a distância for muito pequena os filmes não serão homogêneos. Ao evaporar, o material se espalha aproximadamente num cone esférico. Portanto, é preciso que a distância do cadinho ao substrato (dependendo também do tamanho do substrato) seja suficiente para que a distância do cadinho a todos os pontos da superfície da amostra possa ser considerada aproximadamente igual.

Se um metal for evaporado sobre uma camada orgânica, é preciso ter alguns cuidados. Como os metais evaporam a altas temperaturas, utilizar um anteparo (“*shutter*”) para proteger a amostra enquanto o metal ainda está fundido, e não começou a evaporar, evita que o calor excessivo degrade o material orgânico. Além disso, manter o substrato a uma boa distância do cadinho também evita a degradação enquanto o metal está evaporando e formando o contato superior. Para a deposição

dos metais utilizou-se cadinhos de tungstênio, enquanto que para a deposição das moléculas orgânicas DPIF, DTIF, DFDPIF, NPB e do  $V_2O_5$  foram utilizados cadinhos de tântalo.

Os materiais que não são depositados por evaporação térmica a vácuo são depositados por deposição simples (“*casting*”) ou deposição por centrifugação (“*spin-coating*”). A deposição simples consiste em dissolver o material orgânico e, com uma pipeta, pingar solução sobre o substrato desejado. Após secagem do solvente, se obtém o filme orgânico depositado. O filme formado em geral não é homogêneo, e tende a ser mais espesso que filmes formados por deposição por centrifugação. A deposição por centrifugação é uma técnica parecida com a deposição simples. A diferença é que na primeira, além de pingar a solução sobre o substrato, este é rotacionado em seguida, espalhando o material orgânico. Ao contrário da deposição simples, onde a espessura é controlada apenas pela concentração da solução e pela quantidade de solução depositada, na deposição por centrifugação ela pode ser controlada inclusive alterando-se a velocidade de rotação do substrato.

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi depositado por deposição simples sobre parte do substrato de silício, enquanto o PEDOT:PSS foi depositado por deposição por centrifugação. Como o objetivo do PMMA é isolar as camadas de coletor e emissor, utiliza-se aquele cujo peso molecular é de 120 mil g/mol, comprado da Aldrich, devido à boa qualidade dos filmes formados. A solução para deposição é saturada em acetona ou clorofórmio.

Antes da utilização do PEDOT:PSS, o recipiente contendo a solução é posto em cuba ultrasônica por 1 minuto para melhor dissolução e homogeneização do material orgânico na água. A deposição é feita com uma seringa de vidro, onde dentro desta é utilizado um papel filtro e um pequeno chumaço de algodão para servirem como filtro de partículas maiores. Utilizando uma rotação de aproximadamente 2500 rpm por aproximadamente 60 segundos obtém-se um filme com uma espessura média de aproximadamente 60 nm.

### 4.2.3 Construção dos Dispositivos

Após a limpeza dos substratos de Si-p é depositada a camada isolante de PMMA sobre 1/3 da superfície da lâmina de Si-p. Após secagem em atmosfera ambiente, deposita-se a camada de base sobre o Si-p, podendo esta ser construída de diferentes maneiras distintas: somente Sn; somente Al; uma camada bimetálica

de Au/Sn, Ni/Sn ou Ca/Sn; ou uma camada tripla composta por Ca/Al/Ca. Em seguida, deposita-se a camada do emissor composta por uma das moléculas orgânicas DPIF, DTIF, DFDPIF ou NPB.

Sobre esta camada orgânica foram utilizadas três formas diferentes de contato superior. Nos primeiros dispositivos depositou-se PEDOT:PSS sobre o DPIF e, sobre este, Al. Nos dispositivos seguintes foi depositado apenas Au sobre o DPIF, apresentando uma melhora significativa nas tensões de operação dos dispositivos, como discutido posteriormente na seção 5.1. Nos últimos dispositivos, em substituição ao Au, foi utilizado um eletrodo composto por  $V_2O_5$  e Al, onde primeiramente deposita-se o  $V_2O_5$  e, em seguida, sem a quebra do vácuo, deposita-se o Al.

Finalmente, é depositada a liga eutética de Ga:In sobre parte do Si-p, e os contatos com o circuito de medida são feitos através de fios de Au colados com cola carbono nos eletrodos do transistor construído. A figura 4.3 ilustra a sequência explicada.

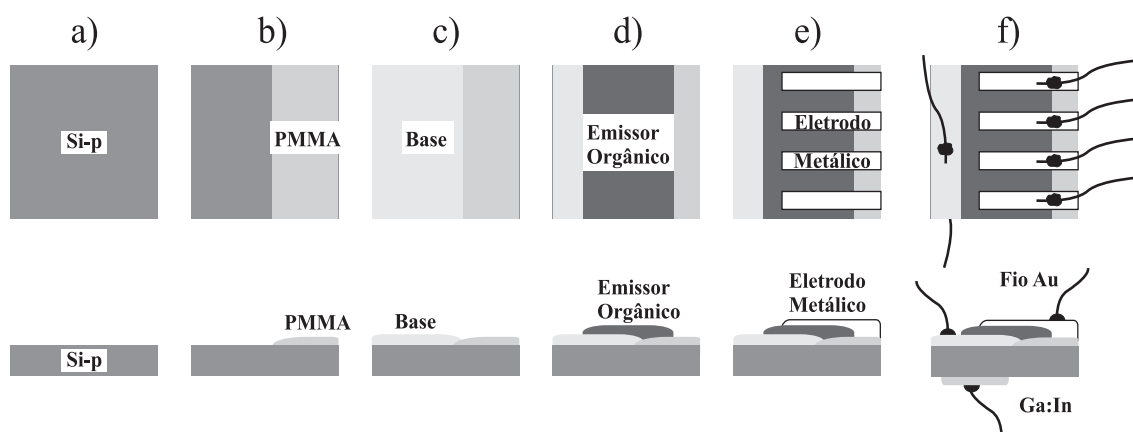


Figura 4.3: *Etapas da construção dos dispositivos: a) limpeza da bolacha de Si-p; b) deposição de camada isolante de PMMA; c) evaporação da camada de base metálica; d) evaporação da camada de emissor orgânico; e) evaporação de contatos metálicos; f) deposição da liga eutética de Ga:In sobre o Si-p e colagem de fios de Au.*

## 4.3 Medidas de Espessura e Rugosidade

As medidas de espessura são feitas através de perfilometria, após a deposição do filme, utilizando um perfilômetro Dektak<sup>3</sup> da Veeco Instruments. Este equipa-

mento tem uma ponta de diamante de  $12,5\ \mu\text{m}$  de raio que, ao percorrer a superfície da amostra, traça o seu perfil. A medida da espessura dos filmes é feita riscando-se a amostra com uma ponta fina até o filme ser eliminado revelando o substrato. Ao fazer o perfil da superfície, a espessura é medida como a diferença entre o fundo do risco e a linha média da superfície [114], conforme a figura 4.4. A precisão nominal deste equipamento é de 1 nm.

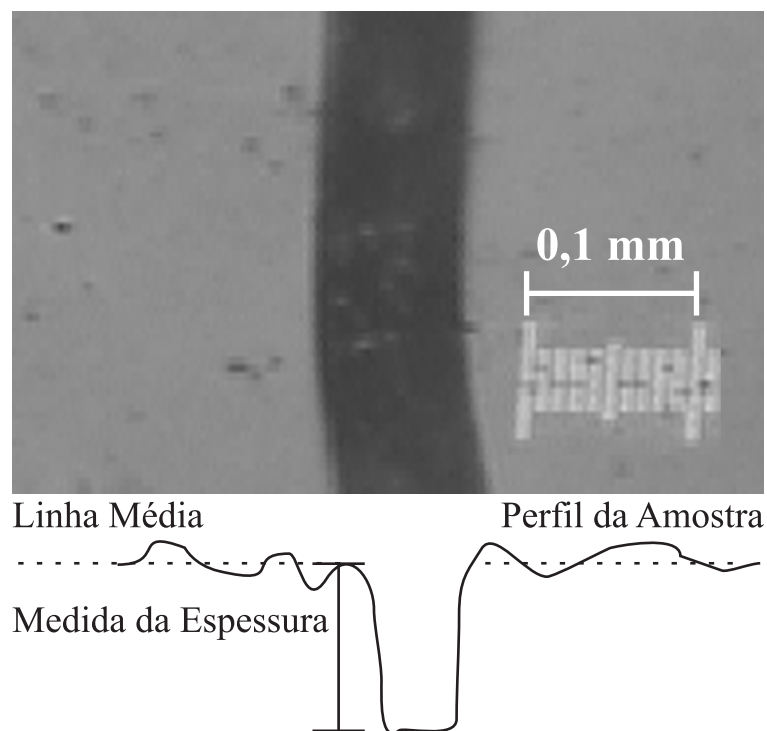


Figura 4.4: *Esquema de uma medida de espessura por perfilometria. A imagem mostra o risco feito na amostra para a realização da medida, enquanto que o desenho representa o perfil obtido pelo perfilômetro. A espessura é estimada entre a parte mais profunda do perfil (onde é o risco) e a linha média da superfície.*

Em determinados dispositivos, a espessura pôde ser controlada durante o processo de deposição dos filmes, através de osciladores de quartzo. As vantagens deste método são a possibilidade de controlar a taxa de evaporação dos materiais e a alta precisão da medida de espessura, podendo chegar a décimos de nanômetros, além de permitir uma alta reprodutibilidade de espessuras em diferentes filmes. Para a construção dos dispositivos cuja camada de base é composta por Ca/Al/Ca foi utilizada esta técnica para controlar a espessura de todas as camadas dos dispositivos, à exceção do PMMA.

## 4.4 Medidas Eléctricas

Todas as medidas eléctricas foram feitas em atmosfera ambiente sem o encapsulamento dos dispositivos, utilizando-se um analisador de parâmetros semicondutores 4155C da Agilent Technologies ou duas unidades fonte/medida Keithley 2400 controlados por computador, e consistiram em medidas a dois e três terminais. As medidas a dois terminais compreendem aplicar uma rampa de tensão entre dois eletrodos e medir a corrente que passa através deles. Portanto, foram feitas medidas entre todos os terminais do transistor: coletor/base, emissor/base e emissor/coletor.

As medidas a três terminais compreendem manter um terminal comum, enquanto nos outros dois se aplica uma rampa de corrente ou tensão e mede-se a tensão ou corrente em cada terminal. Três modos distintos foram utilizados: o modo base comum, o modo emissor comum e o modo coletor comum. No modo base comum, o eletrodo da base é aterrado. Aplica-se uma rampa de tensão entre coletor e base e mede-se a corrente coletada no coletor, para diferentes valores de corrente entre emissor e base. No modo emissor comum o eletrodo do emissor é aterrado. Aplica-se uma rampa de tensão entre coletor e emissor e mede-se a corrente coletada pelo coletor, para diferentes valores de corrente entre base e emissor. E no modo coletor comum, o eletrodo do coletor é aterrado. Aplica-se uma rampa de tensão entre emissor e coletor e mede-se a corrente emitida pelo emissor, para diferentes valores de corrente entre coletor e base, analogamente ao modo emissor comum. A figura 4.5 ilustra a medida nos três diferentes modos de operação.

Tal qual ao transistor bipolar, no transistor de base metálica uma interface é polarizada diretamente enquanto a outra é reversamente polarizada. A seguinte convenção é utilizada para apresentar todas as correntes positivas, tanto no modo base comum quanto emissor comum e coletor comum:  $I_E$ ,  $I_B$  e  $I_C$  são as correntes convencionais (de buracos) do emissor, base e coletor, respectivamente.  $V_{EB}$ ,  $V_{BC}$  e  $V_{EC}$  são as tensões entre emissor e base, base e coletor, e emissor e coletor, respectivamente, e são dadas por  $V_{EB} = V_E - V_B$ ,  $V_{BC} = V_B - V_C$ ,  $V_{EC} = V_E - V_C$ . Assim, no modo base comum, quando  $V_{EB}$  e  $V_{BC}$  são positivos  $I_E$  e  $I_C$  também são. E nos modos emissor comum e coletor comum, quando  $V_{EB}$  e  $V_{EC}$  são positivos  $I_B$  e  $I_C$  também são, tal qual ilustrado na figura 4.6.

Para a realização das medidas a diferentes temperaturas foi utilizado um Peltier em contato com a bolacha de silício como fonte de aquecimento e um resistor Pt100 em contato com a camada de base como sensor de temperatura. Tomou-se o

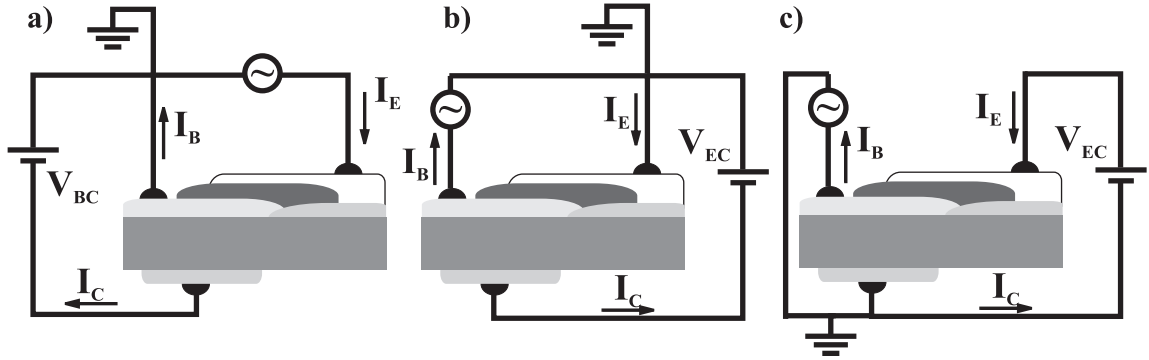


Figura 4.5: Esquema dos circuitos utilizados para a realização das medidas eléctricas. a) transistor operando em modo base comum; b) transistor operando em modo emissor comum e; c) transistor operando em modo coletor comum.  $I_E$ ,  $I_B$  e  $I_C$  representam as correntes de emissor, base e coletor, respectivamente, e as flechas indicam o seu sentido.  $V_{BC}$  e  $V_{EC}$  representam as tensões entre base e coletor (modo base comum) e emissor e coletor (modo emissor comum e coletor comum), respectivamente.

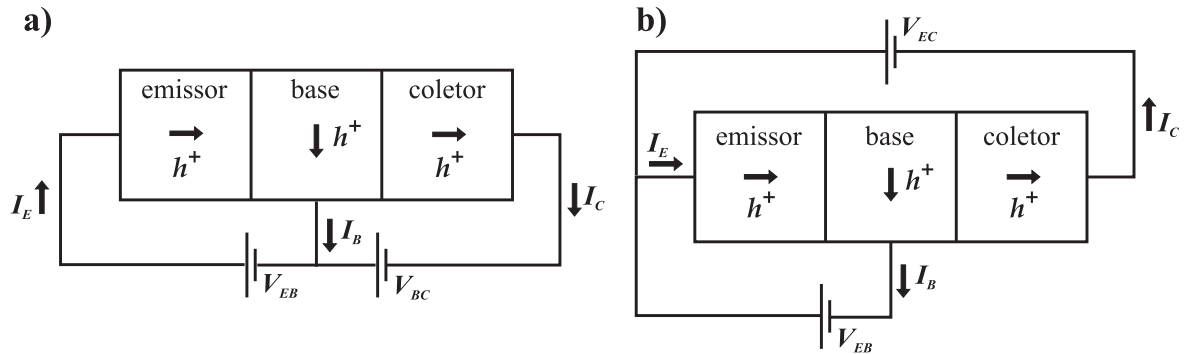


Figura 4.6: Convenção de sinais utilizada no trabalho em a) modo base comum e; b) modos emissor comum e coletor comum. As flechas indicam o sentido positivo das correntes de buraco.

cuidado de em ambos os contatos passar pasta térmica, de forma a melhorar a troca de calor com o dispositivo, diminuindo o erro da medida.

#### 4.4.1 Protocolo de Medida

Com o objetivo de padronizar o processo de medida e facilitar a comparação entre os diferentes dispositivos, foi desenvolvido um protocolo de medidas eléctricas,



aplicado aos transistores construídos e estudados neste trabalho. Considera-se o contato com os eletrodos ôhmico.

Inicialmente são feitas medidas a dois terminais de corrente *versus* tensão entre cada um dos eletrodos. Primeiramente entre coletor e base (IXVCB), seguido da medida entre emissor e base (IXVEB) e, finalmente, entre coletor e emissor (IXVCE). Nos três casos, o segundo eletrodo mencionado é o eletrodo de referência. Dessa maneira, mede-se a corrente no coletor, no emissor e no coletor, respectivamente. Esta medida é importante para determinar as condições de barreira de injeção em cada interface, permitindo estimar as condições de operação e detectar possíveis falhas no seu funcionamento.

Em seguida, são realizadas as medidas a três terminais, iniciando-se pela operação do transistor no modo base comum com aplicação de corrente. Neste modo de operação, mede-se a corrente de coletor e a tensão no emissor enquanto, mantendo-se a corrente de emissor constante, aplica-se uma rampa de tensão no coletor (BCI). Esta é a operação típica de um transistor no modo base comum. De outra forma, ao medir corrente e aplicar tensão no emissor (BCV), devido à não linearidade da injeção de cargas entre emissor e base, o comportamento da curva característica pode ser sensivelmente diferente do anterior, sendo o espaçamento entre cada uma diferente. A última medida em base comum é feita mantendo-se a tensão no coletor constante, aplicando-se uma rampa de corrente no emissor e medindo-se a corrente no coletor e a tensão no emissor (ICXIE). Dessa maneira, é possível obter diretamente o ganho de corrente  $\alpha$  do dispositivo.

O transistor é, então, operado no modo emissor comum com aplicação de corrente na base. Mede-se a tensão na base e a corrente no coletor enquanto, mantendo-se a corrente de base constante, aplica-se uma rampa de tensão no coletor. Esta é a operação típica no modo emissor comum. Mas, para determinar se os ganhos de corrente  $\beta$  são verdadeiros, três medidas distintas são realizadas e comparadas. Durante a primeira medida mantém-se a corrente de base sempre nula (ECI0), com o objetivo de verificar se ocorre um aumento significativo da corrente de coletor a cada rampa de tensão no coletor. Durante a segunda medida, varia-se a corrente de base do valor máximo até o zero (ECIINV). O resultado obtido deve ser igual à terceira medida, que é feita variando-se a corrente de base de zero até o valor máximo (ECI). Dessa maneira, garante-se que as medidas realizadas correspondem às características reais dos dispositivos, principalmente com relação ao ganho de corrente  $\beta$ .

Outra medida em modo emissor comum é realizada com a aplicação de tensão na base. Semelhante ao modo base comum com aplicação de tensão, o espaçamento entre cada curva não é igual. Entretanto, dessa maneira a obtenção das condições de operação do dispositivo são mais facilmente obtidas, uma vez que a tensão entre coletor e emissor deve ser maior que a tensão entre base e emissor no modo ativo direto de operação. Duas medidas são realizadas, mantendo-se a tensão nula na base (ECV0), em analogia a ECI0, e variando de zero a um valor máximo (ECV). A última medida em emissor comum é feita mantendo-se a tensão no coletor constante, aplicando-se uma rampa de corrente na base e medindo-se a corrente no coletor e a tensão na base (ICXIB). Dessa maneira, é possível obter diretamente o ganho de corrente  $\beta$  do dispositivo.

Finalmente, o transistor é operado no modo coletor comum com aplicação de corrente. Mede-se a tensão na base e a corrente no emissor enquanto, mantendo-se a corrente de base constante, aplica-se uma rampa de tensão no emissor. Esta é a operação típica no modo coletor comum. Mas, para determinar se os ganhos de corrente  $\gamma$  são verdadeiros, três medidas distintas são realizadas e comparadas, analogamente ao modo emissor comum. Durante a primeira medida mantém-se a corrente de base sempre nula (CCI0), com o objetivo de verificar se ocorre um aumento significativo da corrente de emissor a cada rampa de tensão no emissor. Durante a segunda medida, varia-se a corrente de base do valor máximo até o zero (CCIINV). O resultado obtido deve ser igual à terceira medida, que é feita variando-se a corrente de base de zero até o valor máximo (CCI). Dessa maneira, garante-se que as medidas realizadas correspondem às características reais dos dispositivos, principalmente com relação ao ganho de corrente  $\gamma$ .

Este protocolo de medida foi aplicado a quase todas as amostras, sendo discutidos nos capítulos posteriores apenas os gráficos mais informativos. A Tabela 4.1 apresenta, de forma resumida, as medidas realizadas. Os índices  $c$  e  $v$  indicam a componente que permanece constante em cada curva e a componente que varia em cada curva, respectivamente. E os índices  $G$ ,  $V$ , e  $I$  significam aterrado, tensão e corrente, respectivamente.

Tabela 4.1: *Protocolo de medidas utilizado na caracterização elétrica dos transistores.*

Medida	Fonte E	Medida E	Fonte B	Medida B	Fonte C	Medida C
IXVCB	-	-	G	G	V	I
IXVEB	V	I	G	G	-	-
IXVEC	G	G	-	-	V	I
BCI	I <sub>c</sub>	V	G	G	V <sub>v</sub>	I
BCV	V <sub>c</sub>	I	G	G	V <sub>v</sub>	I
ICXIE	I <sub>v</sub>	V	G	G	V <sub>c</sub>	I
ECI0	G	G	I <sub>c</sub>	V	V <sub>v</sub>	I
ECIINV	G	G	I <sub>c</sub>	V	V <sub>v</sub>	I
ECI	G	G	I <sub>c</sub>	V	V <sub>v</sub>	I
ECV0	G	G	V <sub>c</sub>	I	V <sub>v</sub>	I
ECV	G	G	V <sub>c</sub>	I	V <sub>v</sub>	I
ICXIB	G	G	I <sub>v</sub>	V	V <sub>c</sub>	I
CCI0	V <sub>v</sub>	I	I <sub>c</sub>	V	G	G
CCIINV	V <sub>v</sub>	I	I <sub>c</sub>	V	G	G
CCI	V <sub>v</sub>	I	I <sub>c</sub>	V	G	G

## 4.5 Medidas Utilizando o AFM

Com o objetivo de verificar a morfologia da superfície da base depositada sobre o coletor e sua influência nas características elétricas dos transistores, imagens de microscopia de força atômica da superfície do filme de Sn sobre Si foram obtidas utilizando-se um Microscópio de Força Atômica (AFM) Shimadzu SPM-9500J3, através do modo dinâmico. O modo dinâmico foi desenvolvido para medir superfícies sensíveis ao contato mecânico, como superfícies de polímeros, por exemplo. Este modo é operado com um cantiléver rígido (constante de mola  $\sim 40$  N/m), o qual oscila em torno de sua frequência de ressonância. À medida que a ponta se aproxima da amostra, a sua amplitude de oscilação diminui, devido a forças atrativas ou repulsivas advindas de sua interação com a superfície da amostra. O decréscimo da amplitude quando a ponta está se aproximando da superfície é utilizado como parâmetro para se obter a imagem da superfície. Este modo trabalha mantendo constante a amplitude da oscilação amortecida do cantiléver enquanto a ponta varre a superfície, sendo ajustada através da distância entre a ponta e a amostra. Quando

a amplitude de oscilação é grande ( $\sim 2$  nm), a ponta toca a superfície, por isso esta técnica também é chamada de modo de tateamento (“*tapping mode*”) [115]. Após a formação dos filmes por evaporação as amostras foram guardadas em nitrogênio até o momento da medida.

## Capítulo 5

# Transistores Utilizando DPIF e Base Monometálica de Sn

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em transistores verticais híbridos orgânico/inorgânico de base metálica permeável composta de Sn. Está dividido em várias seções para melhor compreensão dos resultados, apresentando os resultados obtidos com dispositivos Si-p/ Sn/DPIF/PEDOT:PSS/Al e Si-p/Sn/DPIF/Au. Em seguida são apresentados os resultados nos diferentes modos de operação e variando parâmetros, como temperatura e espessura da camada de base, com o objetivo de otimizar as propriedades do dispositivo.

### 5.1 Comparação entre Dispositivos com e sem PEDOT: PSS

Primeiramente foram construídos dispositivos utilizando PEDOT:PSS e Al para realizar contatos ôhmicos com o emissor orgânico e o sistema de medida. Mas as tensões de operação destes dispositivos foram muito altas, implicando num dispositivo que requer muita energia para funcionar. Ao trocar o contato superior por Au, mesmo a camadas de DPIF mais espessas, as tensões de operação caíram drasticamente, indicando uma melhora significativa na qualidade do contato ôhmico formado e do próprio dispositivo, conforme observado na figura 5.1. Os dados do gráfico foram obtidos a tensão  $V_{BC} = 0$  V. As espessuras das camadas destes dispositivos são 25 nm de Sn e 67 nm de DPIF para o dispositivo utilizando PEDOT:PSS/Al, e 41 nm

de Sn e 76 nm de DPIF para o dispositivo utilizando Au.

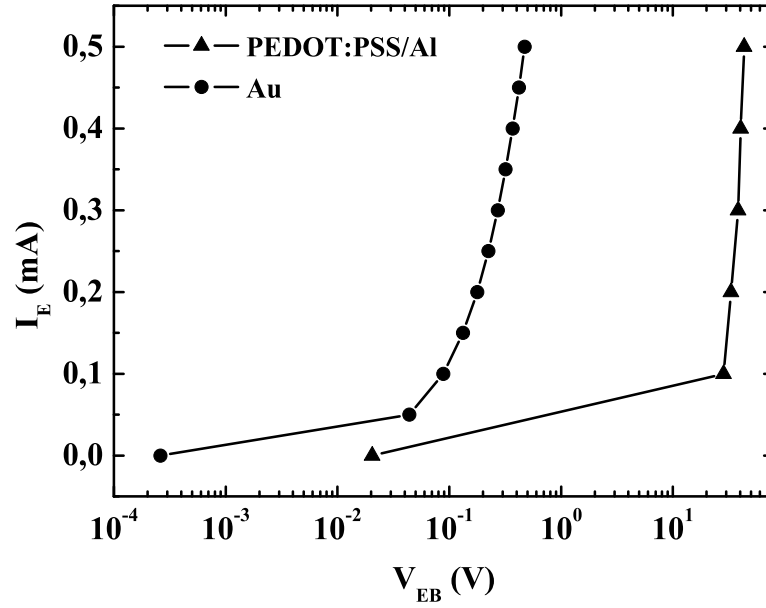


Figura 5.1: Comparação entre as tensões de operação entre emissor e base para diferentes correntes de emissor de dispositivos utilizando PEDOT:PSS/Al e Au como contatos superiores.

Contudo, as características de operação destes dispositivos operando no modo base comum foram iguais em todos os outros aspectos. O ganho de corrente em modo base comum dos dispositivos utilizando PEDOT:PSS/Al foi de 0,998, enquanto que utilizando Au o ganho foi de 0,999. Em ambos os casos foi observada a característica de base permeável, embora as espessuras da camada de base sejam diferentes. Esta característica é esperada, uma vez que a base é a mesma, alterando-se apenas o contato superior. Conforme discutido posteriormente, os dispositivos construídos com base monometálica de Sn apresentam característica de base permeável em todas as espessuras utilizadas. As curvas características de  $I_C$  versus  $V_{BC}$  para diferentes  $I_E$  são muito semelhantes na polarização ativa do dispositivo, sem corrente de fuga para tensões  $V_{BC}$  de até 1 V. Dessa forma, os dispositivos estudados mais intensamente não utilizaram contatos de PEDOT:PSS/Al, mas sim Au.

A Figura 5.2 apresenta o diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nestes transistores. A linha tracejada representa o nível de Fermi do PEDOT:PSS que, juntamente com o Al, formam o contato superior do emissor orgânico. Em contrapartida, o Au sozinho atua da mesma forma, mas resultando numa tensão de

operação bem menor.

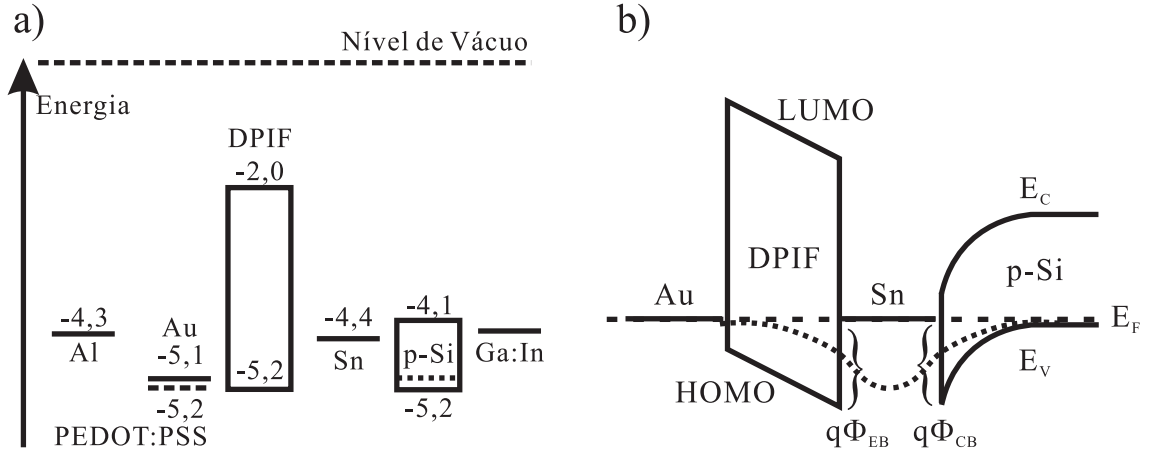


Figura 5.2: Diagrama de níveis de energia simplificado a) dos materiais utilizados na construção destes dispositivos. A linha tracejada indica o nível de Fermi do PEDOT:PSS; b) após a confecção do transistor. A linha pontilhada indica a barreira efetiva média de energia dentro dos orifícios da base.

## 5.2 Medidas Corrente *versus* Tensão a Dois Terminais

Medidas elétricas de corrente *versus* tensão a dois terminais foram realizadas entre todos os três terminais dos transistores. A figura 5.3 apresenta resultados típicos para os transistores Si-p/Sn/DPIF/Au. As camadas da base e do emissor têm espessuras de aproximadamente 41 nm e 76 nm, respectivamente.

A linha cheia apresenta a medida entre coletor (Si-p) e base (Sn), estando este último no terminal comum. A resposta obtida é retificadora, como um diodo. À tensão direta o silício consegue injetar buracos muito bem no estanho. E à tensão reversa, ao contrário, o estanho não consegue injetar buracos no silício. Considerando as funções trabalho dos dois materiais, este tipo de resposta é esperada, já que a barreira de energia na interface para a injeção de buracos do silício para o estanho é muito menor que a barreira para a injeção de buracos do estanho para o silício.

Os círculos apresentam a medida entre emissor (Au/DPIF) e base (Sn), estando este último novamente no eletrodo comum. A resposta obtida também é

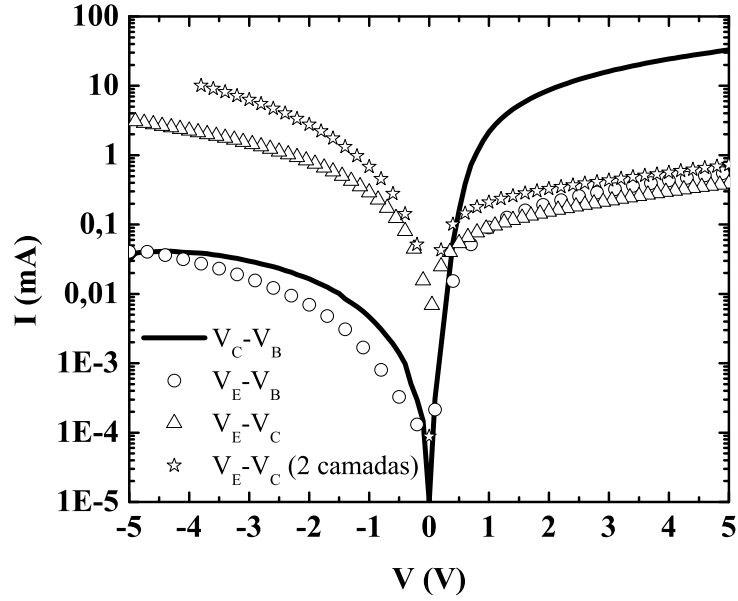


Figura 5.3: Medidas elétricas realizadas entre dois eletrodos em dispositivos Si-p/Sn/DPIF/Au. A linha cheia apresenta a medida entre Si-p e Sn; círculos apresentam a medida entre Au/DPIF e Sn; triângulos apresentam a medida entre Au/DPIF e Si-p; e estrelas apresentam a medida direta entre Au/DPIF e Si-p, sem a camada de Sn no meio.

retificadora, mas com correntes mais baixas. Da mesma forma que anteriormente, esta resposta é esperada considerando os níveis de energia dos materiais. À tensão direta não há barreira de energia na interface para a injeção de buracos do DPIF para o estanho, e há uma barreira de 0,8 eV para a injeção de buracos do estanho para o DPIF. Considerando que, de modo geral, os semicondutores orgânicos apresentam mobilidades de portadores menores que os semicondutores inorgânicos, é natural que as correntes obtidas neste caso sejam mais baixas que no caso anterior.

Os triângulos apresentam a medida entre emissor (DPIF/Au) e coletor (Si-p) com a camada da base (Sn) entre os dois eletrodos. O eletrodo comum é o coletor. A resposta obtida neste caso não é retificadora como as anteriores, mas apresenta injeção de portadores tanto a tensão direta quanto reversa. A tensão direta, o DPIF está injetando portadores positivos que estão sendo coletados pelo silício. Apesar de haver a camada de estanho entre o DPIF e o silício, esta parece não causar efeito algum sobre o transporte de cargas entre os dois eletrodos, com exceção de uma pequena diminuição na corrente. Comparando com a medida realizada entre



os mesmos materiais num dispositivo Si-p/DPIF/Au, ou seja, sem a camada de Sn no meio (estrelas), observa-se a mesma resposta, com diferença apenas no valor das correntes medidas. Isto sugere que a camada de base tenha pequenos orifícios que permitem o contato direto do DPIF com o silício. Estes orifícios permitem, então, que o transporte seja dado diretamente entre os dois materiais, sem necessitar do material da base.

### 5.3 Transistor Operando em Modo Base Comum

No modo base comum o eletrodo comum é a base. Para uma determinada corrente de emissor, varia-se a tensão entre base e coletor de forma a modular a corrente coletada pelo coletor. A curva característica é, então, dada por  $I_C$  versus  $V_{BC}$ , para diferentes  $I_E$ . A figura 5.4a apresenta a curva característica para um dispositivo Si-p/Sn/DPIF/Au. A espessura da camada da base é 41 nm, e da camada do emissor 76 nm. Observa-se que até tensões entre base e coletor de 1 V não há corrente de fuga, indicando uma eficiente barreira na interface entre base e coletor. A corrente coletada satura, então, a valores iguais à corrente emitida pelo emissor, mesmo a tensões entre base e coletor nulas.

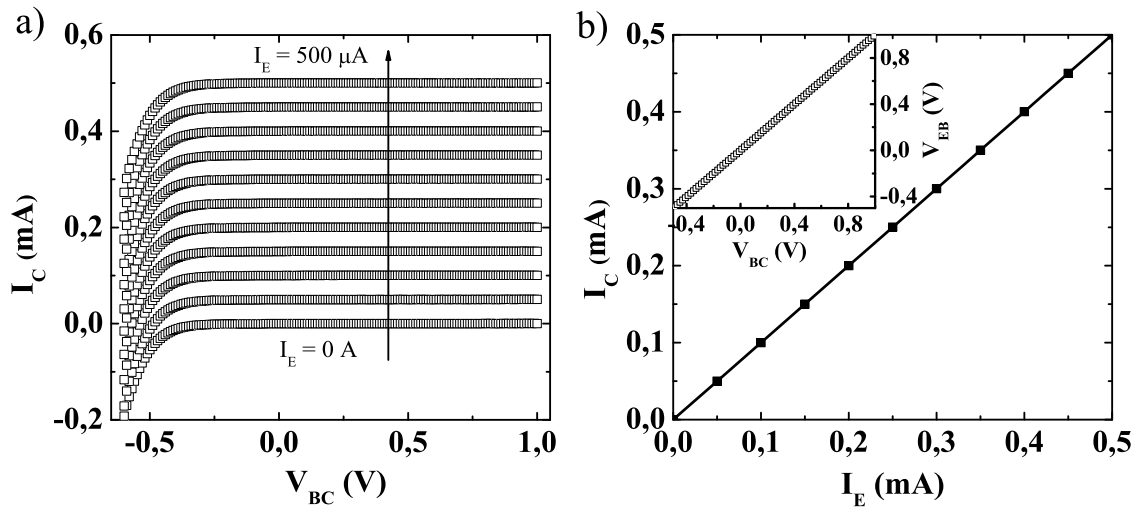


Figura 5.4: a) curva característica típica de transistor Si-p/Sn/DPIF/Au operando em modo base comum. O passo de corrente utilizado é  $50 \mu A$ . b) ganho de corrente em modo base comum a  $V_{BC} = 0 V$ , sendo próximo de 1. Inserção: gráfico utilizado para mostrar a característica de base permeável do dispositivo.

O ganho de corrente em modo base comum é definido pelas equações 2.9 e 2.10, conforme descrito na seção 2.2.1. Logo, ao plotar um gráfico de  $I_C$  versus  $I_E$ , a derivada da curva obtida a  $V_{BC}$  constante será o ganho de corrente. Da figura 5.4b pode-se observar que o ganho obtido a tensão nula é 0,999, muito próximo de um, que é o valor ideal no modo base comum. Nesse caso, uma tensão nula entre base e coletor é desejável para diminuir ao máximo o consumo de energia do dispositivo.

Para determinar se o transistor é de base metálica ou permeável é necessário verificar se a tensão entre emissor e base é independente ou não da tensão entre coletor e base, para uma mesma corrente de emissor. Caso as tensões sejam independentes, o transistor é considerado de base metálica, de outra forma é de base permeável, conforme descrito na seção 2.2.1. O interior da figura 5.4b mostra que o transistor caracterizado é de base permeável no intervalo de tensões utilizadas.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da camada da base, formada por estanho, sobre substrato de silício, utilizado como coletor, mostraram que a sua superfície não é homogênea, mas apresenta picos e vales da ordem da espessura da própria camada, como mostra a figura 5.5 para uma espessura de 25 nm de Sn. Dessa forma, nas regiões mais baixas espera-se encontrar a superfície do substrato, que é o coletor. Esses vales formam, então, os canais que atravessam a base e conectam diretamente o emissor ao coletor, uma vez que, ao depositar o emissor sobre a camada de base, espera-se que este preencha os vales formados pela base.

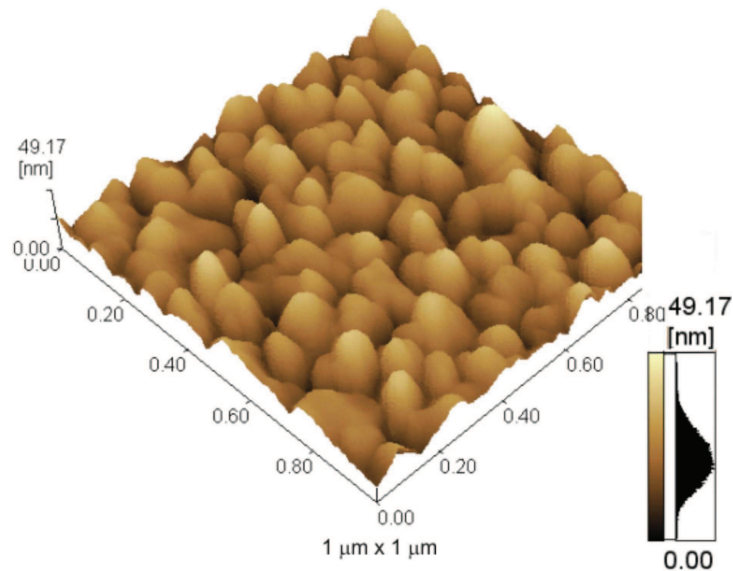


Figura 5.5: Imagem de AFM de estanho (base) depositado sobre silício (coletor).

As características de base comum dos diferentes dispositivos contendo base de Sn estudados foram muito semelhantes, tanto variando-se a espessura da camada da base quanto a temperatura de operação. Foram obtidos valores de ganho de corrente de modo base comum muito próximos do ideal e foi verificada a característica de base permeável em todos os casos, com baixa corrente de fuga.

## 5.4 Transistor Operando em Modo Emissor Comum

No modo emissor comum o eletrodo comum é o emissor. Para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre emissor e coletor de forma a modular a corrente coletada pelo coletor. A curva característica é, então, dada por  $I_C$  versus  $V_{EC}$ , para diferentes  $I_B$ . A figura 5.6a apresenta a curva característica para um dispositivo Si-p/Sn/DPIF/Au. A espessura da camada da base é 13 nm, e da camada do emissor 96 nm. Observa-se que não existe um valor de saturação para  $I_C$ , que cresce com o aumento tanto de  $V_{EC}$  quanto de  $I_B$ . Além disso observa-se uma alta corrente de fuga, verificada pela alta corrente de coletor a corrente de base nula. Esta característica é observada em todos os dispositivos construídos, e mesmo em diferentes condições de medida, mas não necessariamente com o mesmo valor de corrente.

São apresentados na figura 5.6b os valores calculados para o ganho de corrente no modo emissor comum em função de  $V_{EC}$ . O ganho obtido para este dispositivo é positivo e maior que 1, o que significa que um determinado aumento em  $I_B$  provoca um aumento maior em  $I_C$ . Como nestas medidas foram utilizados valores discretos de  $I_B$ , utilizou-se o ganho equivalente, dado pela equação 2.14. Observa-se que o ganho cresce com o aumento de  $V_{EC}$ , mas decresce à medida que se aumenta  $I_B$ . Isto significa que a maior variação entre os valores de  $I_C$  para valores de  $I_B$  subsequentes ocorre no primeiro passo de corrente (de 0 para 1  $\mu\text{A}$ ), como pode ser visto no gráfico de  $I_C$  versus  $V_{EC}$ . Este decréscimo também diminui, indicando que deve haver um valor de saturação para  $\beta^*$  em relação ao aumento de  $I_B$ . Os valores do ganho de corrente em modo emissor comum são extremamente dependentes das características dos diferentes dispositivos, e serão discutidos em detalhes nas próximas seções.

O ganho real destes dispositivos pode ser conseguido através de medidas de

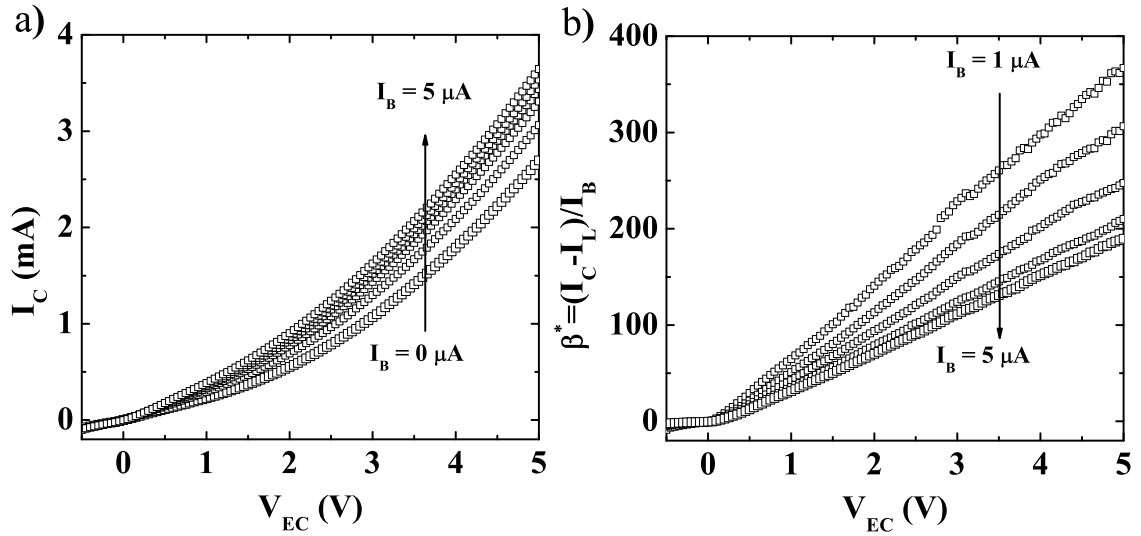


Figura 5.6: a) curva característica típica de transistor Si-p/Sn/DPIF/Au operando em modo emissor comum. O passo de corrente utilizado é de 1  $\mu\text{A}$ . b) ganho equivalente de corrente em modo emissor comum.

$I_C$  com a variação direta de  $I_B$  a  $V_{EC}$  constante. O coeficiente angular da reta (ou a inclinação da curva) obtida representa o valor do ganho do dispositivo. Através desta medida é possível verificar se o ganho real de corrente do dispositivo é constante e em que faixa. A figura 5.7 apresenta esta medida para um dispositivo com espessuras de camada de base e emissor de 30 nm e 125 nm, respectivamente, a uma tensão de coletor constante igual a 4 V.

Pode-se observar que o ganho real não é constante, à medida que  $I_B$  cresce o ganho decresce, como verificado na figura anterior, chegando a um valor de saturação praticamente constante. Mas isso provavelmente não é devido ao valor da corrente de base. Pois tanto na figura 5.6b quanto na figura 5.7 percebe-se o mesmo comportamento do ganho, apesar dos valores diferentes de  $I_B$ .

## 5.5 Variação da Espessura da Base

As propriedades medidas dos transistores operando no modo base comum são iguais. Todos os dispositivos, independente da espessura da base, têm ganho de corrente em modo base comum muito próximo de 1 e característica de base permeável, e não apresentam corrente de fuga a tensões entre emissor e coletor inferiores a

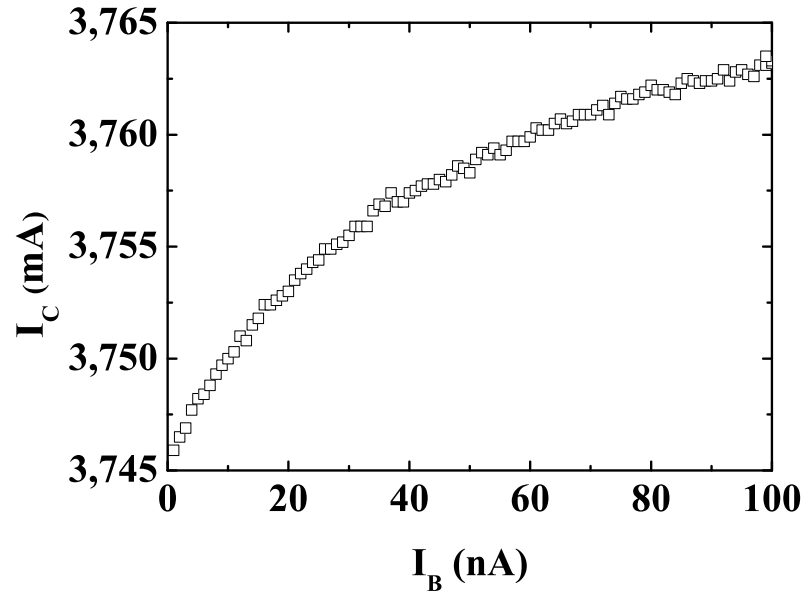


Figura 5.7: Medida realizada para se obter o ganho real de corrente em modo emissor comum, dado pelo coeficiente angular da reta.

1 V. Mas as propriedades dos transistores operando no modo emissor comum são extremamente dependentes da espessura da base, principalmente o ganho de corrente. Na figura 5.8 é apresentada a dependência do ganho de corrente equivalente médio em modo emissor comum para uma tensão entre emissor e coletor igual a 4 V.

Pode-se observar que existe uma tendência do ganho aumentar à medida que a espessura da base diminui. Um ganho de corrente maior indica que há mais corrente sendo coletada pelo coletor. Numa camada de base mais fina, há maior probabilidade de haver mais buracos na base, permitindo um maior contato direto entre as camadas do emissor e do coletor. À medida que se aumenta a espessura da base, buracos vão se fechando, diminuindo a área de contato direto do emissor com o coletor, afetando a corrente coletada por este. Dessa forma, o ganho também tende a diminuir até chegar próximo de zero.

## 5.6 Variação da Temperatura do Dispositivo

Um dispositivo com espessuras de base e de emissor de 22 nm e 72 nm, respectivamente, foi operado nos modos base comum e emissor comum. A sua tem-

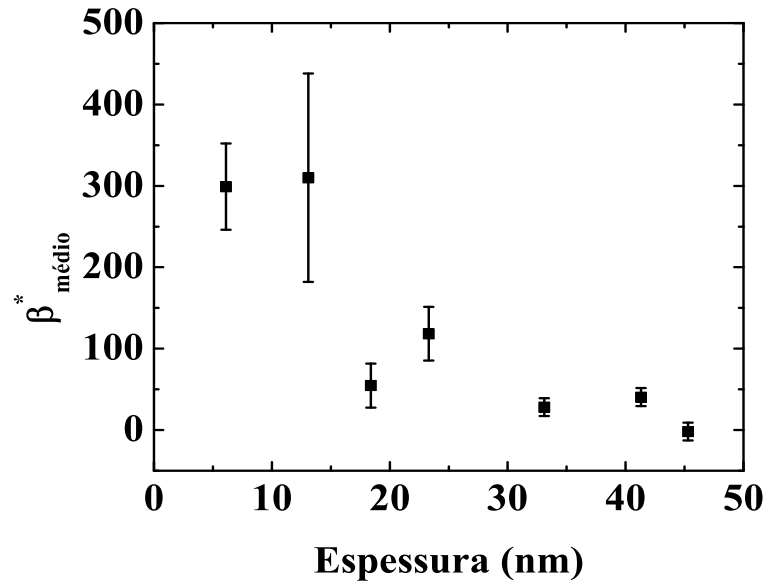


Figura 5.8: *Dependência do ganho de corrente equivalente em modo emissor comum com a espessura da base.*

peratura durante a operação foi alterada, aquecendo-se o dispositivo a temperaturas acima da ambiente, a até aproximadamente 83°C. As características do dispositivo operando no modo base comum, quando em temperaturas elevadas, não se alteraram em relação à temperatura ambiente. Ou seja, foi observada a característica de base permeável e o ganho de corrente neste modo foi sempre muito próximo da unidade, sendo a sua variação muito pequena para ser claramente detectada.

No modo emissor comum, as características do dispositivo se alteraram. A figura 5.9 apresenta os valores do ganho de corrente no modo emissor comum para o dispositivo operando nas diferentes temperaturas. Observa-se que à medida que se aumenta a temperatura ocorre, de forma geral, um decréscimo no ganho de corrente obtido. A temperaturas acima de 62°C o ganho de corrente cai a praticamente zero, devido, principalmente, ao aumento da corrente de coletor com a temperatura, em especial a corrente de fuga. Medidas a temperaturas menores que a ambiente são necessárias para possibilitar uma análise mais detalhada deste fenômeno.

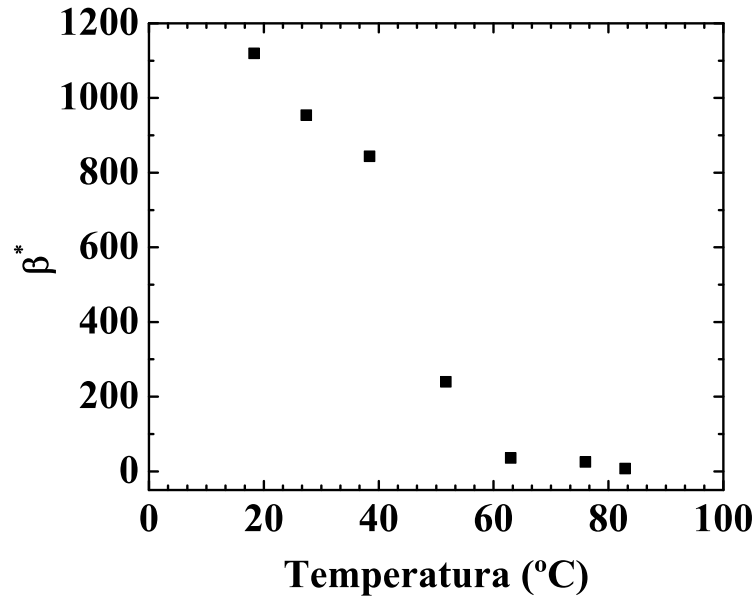


Figura 5.9: Dependência do ganho de corrente equivalente em modo emissor comum com a temperatura de operação do dispositivo.

## 5.7 Ganho de Corrente Real no Modo Emissor Comum

Contudo, o ganho de corrente no modo emissor comum apresentado anteriormente para os dispositivos construídos não é o ganho real de corrente, pois existe um aumento intrínseco na corrente do coletor, mesmo que a corrente de base seja nula. A figura 5.10 ilustra o fenômeno observado.

A cada ciclo em que se varia  $V_{EC}$ ,  $I_B$  permanece nula, mas é observado um aumento em  $I_C$  semelhante ao observado na figura 5.6a. De fato, ao realizar a medida direta do ganho de corrente em modo emissor comum, ou seja, da variação de  $I_C$  com  $I_B$ , observa-se que o ganho é composto de uma parte independente de  $I_B$ . A figura 5.10b apresenta uma medida direta de  $I_C$  versus  $I_B$ , onde  $I_B$  varia de 0 a 100 nA e, em seguida, retorna até 0. Ao decrescer  $I_B$  de 100 nA para 0, espera-se que  $I_C$  também decresça. Mas o que se observa é que  $I_C$  continua aumentando, mesmo que  $I_B$  esteja diminuindo, e mesmo em  $I_B = 0$  A,  $I_C$  está maior que no início da medida. Dessa forma, existe um aumento em  $I_C$  que não é devido a  $I_B$ . Esta variação é relativamente pequena.

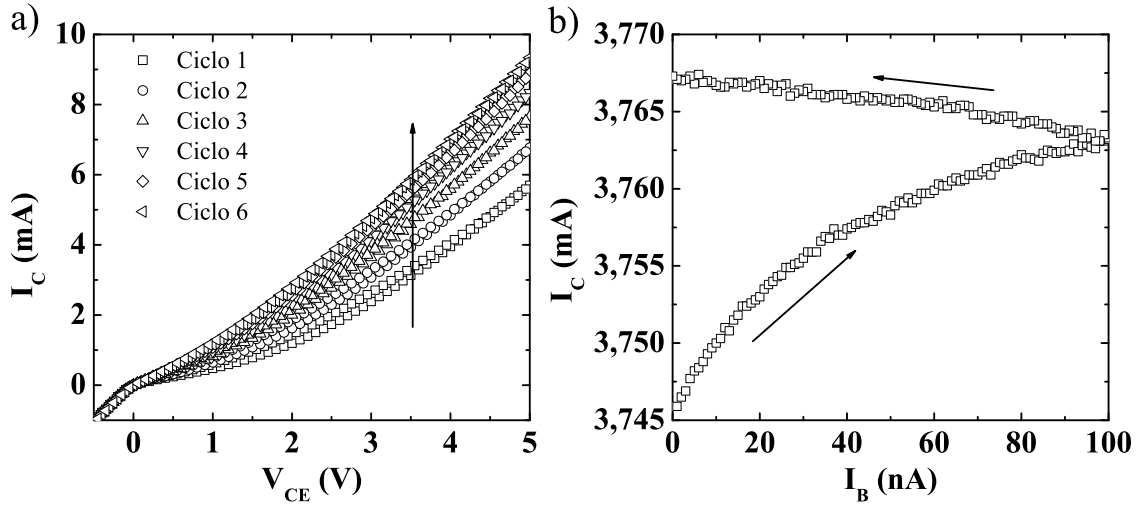


Figura 5.10: a) curva característica de modo emissor comum com  $I_B$  sempre nula, mostrando o aumento em  $I_C$ ; b) ganho real de corrente no modo emissor comum, mostrando que existe uma parcela do ganho que independe de  $I_B$ . As setas indicam o sentido da medida, iniciando em  $0 \mu A$ , indo a  $100 nA$ , e retornando a  $0 \mu A$ .

Desde o início da medida há um aumento de apenas 6% em  $I_C$  em relação ao seu valor inicial, e se considerarmos apenas a segunda metade do ciclo, onde  $I_B$  decresce mas  $I_C$  continua aumentando, esse aumento é da ordem de apenas 0,6%. Apesar de pequeno, este fenômeno impede o estudo destes dispositivos em tensões alternadas, portanto não podemos desprezá-lo. Como este efeito observado é reversível, descartou-se qualquer possibilidade de degradação do dispositivo. Inicialmente, pensou-se que talvez estados superficiais existentes no silício durante o processo de construção dos dispositivos estivessem causando este efeito através do armadilhamento dos portadores de carga, mas novos dispositivos cuja superfície do silício fora modificada não foram capazes de solucionar o problema, conforme discutido a seguir.

## 5.8 Modificações na Superfície do Silício

Alguns processos foram adicionados ou alterados durante a construção dos dispositivos de Si-p/Sn/DPIF/Au com o objetivo de modificar a superfície do coletor sobre a qual é depositada a camada da base. Dessa forma, é possível verificar se há mudança nas propriedades do dispositivo quando operando no modo emissor comum.



A primeira mudança foi depositar sobre a superfície do silício limpo uma monocamada de silano, através do processo de silanização [116]. Essa monocamada é isolante, e esperava-se que as moléculas do silano preenchessem quaisquer estados superficiais do silício, eliminando o efeito indesejado do ganho irreal. Mas os dispositivos construídos dessa maneira se mostraram instáveis, e os resultados não eram reproduzíveis, provavelmente devido à falta de controle da camada de silano depositada. De forma geral, o ganho de corrente em modo emissor comum caiu bastante, chegando em alguns casos a ser negativo.

Em seguida foi modificado o processo de limpeza do silício, na tentativa de modificar suavemente a sua superfície. À solução de limpeza foi adicionado metanol, de forma a eliminar as ligações não preenchidas do silício que se formam quando se retira a camada superficial de óxido. Outra modificação foi limpar o silício apenas com acetona e isopropanol, mantendo a camada superficial natural de óxido de silício.

Finalmente, optou-se por utilizar processos que alterassem mais drasticamente a superfície do coletor. Foram feitos, então, dispositivos utilizando bolachas de silício oxidadas termicamente em atmosfera ambiente, na tentativa de obter uma fina camada isolante controlada e de boa reprodutibilidade. Diferentes parâmetros de crescimento do óxido foram testados: temperaturas de 470 °C, 900 °C e 1100 °C por aproximadamente 3 minutos, 5 horas e 3 horas, respectivamente. Entretanto, estes processos também não foram suficientes para melhorar a qualidade dos dispositivos, tornando-os instáveis, com características de difícil reprodução e diminuindo ou até suprimindo o ganho de corrente em modo emissor comum. Sendo assim, é provável que o aumento indesejável de  $I_C$  esteja ligado à camada de base, e não à superfície do coletor, como se pensava inicialmente.

## 5.9 Conclusões

Foram construídos transistores cujo transporte é dado majoritariamente por buracos nas estruturas p-Si/Sn/DPIF/PEDOT:PSS/Al e p-Si/Sn/DPIF/Au. A substituição do contato superior de PEDOT:PSS/Al por Au reduziu drasticamente as tensões de operação dos dispositivos, além de facilitar o processo de construção. As medidas elétricas a dois terminais revelaram que as barreiras de energia nas interfaces base/coletor, emissor/base e emissor/coletor são favoráveis a um bom funcionamento dos dispositivos. Através da operação no modo base comum foi verificada a carac-

terística de base permeável, confirmada por imagens de AFM da superfície da base. Apesar de sua operação no modo base comum ocorrer sem corrente de fuga e com alto ganho de corrente  $\alpha$ , o mesmo não ocorre no modo emissor comum, sendo o ganho de corrente  $\beta$  altamente dependente de  $V_{EC}$  e de  $I_B$ , além de estar mascarado por um fenômeno que causa o aumento de  $I_C$  mesmo a  $I_B$  nulo. Verificou-se, através de medidas de temperatura, que tal fenômeno não é devido a aquecimento por efeito Joule do transistor. Contudo, o ganho de corrente cai à medida que a temperatura aumenta, assim como ao aumentar a espessura da camada de base. Diferentes modificações foram realizadas na superfície do silício na tentativa de eliminar tal fenômeno. Entretanto, todas elas não foram capazes de melhorar as características dos dispositivos, sendo necessária outra abordagem do problema em busca de sua solução.

## Capítulo 6

# Transistores Utilizando DPIF e Base Bimetálica

Este capítulo está dividido em seções para melhor compreensão dos resultados, apresentando os resultados obtidos com dispositivos p-Si/Au/Sn/DPIF/Au, p-Si/Ni/Sn/DPIF/Au e p-Si/Ca/Sn/DPIF/Au. Estes dispositivos têm sua base composta por dois metais: Au/Sn, Ni/Sn e Ca/Sn respectivamente, e foram caracterizados através de medidas elétricas a dois e três terminais.

Uma vez que modificações na superfície do silício não foram capazes de solucionar o problema do ganho irreal no modo emissor comum apresentado no capítulo anterior, supôs-se que o coletor não é a causa deste efeito. Ou seja, se existe o armadilhamento de cargas na interface silício/estanho, este não é devido ao silício. Além disso, novas modificações na superfície do silício se tornavam cada vez mais difíceis de serem encontradas. Por isso optou-se por modificar o eletrodo da base, mantendo o emissor orgânico intacto. Dessa maneira, a interface modificada ainda seria coletor/base. A maneira mais fácil encontrada de realizar tal modificação foi através da inserção de uma segunda camada metálica com propriedades eletrônicas diferentes entre si (principalmente a função trabalho).

Tal procedimento foi bem sucedido em dispositivos tipo n [98], com a utilização de uma camada bi-metálica composta de Au/Al. Entretanto, ainda não fora investigada uma configuração apropriada para dispositivos tipo p. Diferentes metais são propostos, entre eles Au, Ni e Ca, mantendo o Sn utilizado anteriormente. Além de alterar a interface base/coletor, com a escolha desses metais espera-se obter uma assimetria nas alturas de barreira entre emissor/base e base/coletor de tal forma que

favoreça o transporte de portadores do emissor para o coletor.

## 6.1 Base Metálica de Au/Sn

Inicialmente foram feitos dispositivos na seguinte configuração: Si-p/Au/Sn/DPIF/Au, onde a camada de base é composta pela bicamada metálica Au/Sn. As espessuras das camadas de Au, Sn e DPIF são 16 nm, 30nm e 133 nm, respectivamente. Optou-se pela utilização desta configuração devido ao favorecimento da formação de barreiras interfaciais com diferentes energias, além da semelhança à configuração utilizada por Yi *et al* em dispositivos tipo n [98]. A Figura 6.1 apresenta um diagrama simplificado de níveis de energia dos materiais após a construção do dispositivo quando, devido ao contato, ocorre o alinhamento dos potenciais químicos. Como são dois metais que compõem a base, não existe barreira de energia entre o Au e o Sn. Dessa forma, a barreira de energia simplificada entre emissor e base ( $q\phi_{EB}$ ) continua sendo a diferença entre o HOMO do DPIF e a função trabalho do Sn, mas entre base e coletor ( $q\phi_{CB}$ ) passa a ser a diferença de energia entre a banda de valência do Si-p e a função trabalho do Au. Apesar da diminuição na barreira em comparação com dispositivos de monocamada metálica de Sn, a assimetria obtida favorece uma menor reflexão quantum-mecânica na interface base/coletor, de acordo com a equação 2.5.

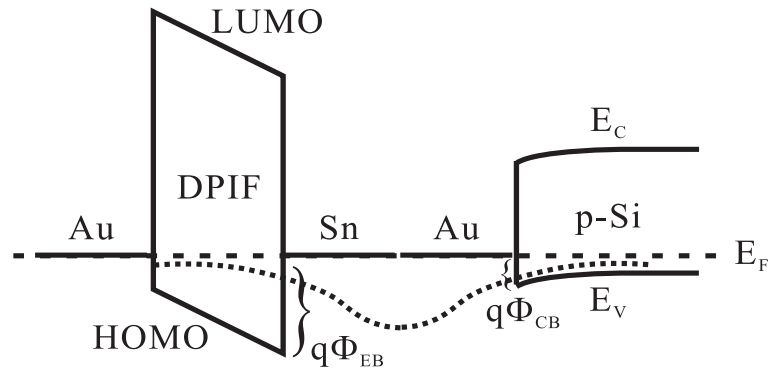


Figura 6.1: Diagrama de níveis de energia simplificado dos materiais utilizados na construção de dispositivos Si-p/Au/Sn/DPIF/Au após o contato dos materiais.

Entretanto, como pode-se ver através das medidas a dois terminais, na Figura 6.2a, verifica-se que as barreiras de energia obtidas não são suficientes para retificar as junções do transistor, pois a injeção dos portadores de carga se dá igualmente

em ambas as polarizações, em todas as interfaces. Tal característica dificulta o funcionamento do transistor, pois dessa forma é difícil controlar as correntes de entrada e de saída do dispositivo. A falta de uma barreira eficaz também favorece a injeção e o transporte de portadores minoritários, aumentando a probabilidade de recombinação com os portadores majoritários e diminuindo a eficiência do dispositivo. Além disso, a corrente de fuga em dispositivos com tal característica torna-se significativamente alta, podendo ser maior até do que a corrente de entrada, diminuindo a razão ON/OFF. A Figura 6.2b ilustra este fato, através de uma medida de base comum, onde quase não é possível identificar uma diferença entre cada curva. Vê-se que a corrente de fuga é da ordem de mA, muito maior que a corrente de entrada ( $I_E$ ) da ordem de  $\mu\text{A}$ . Sendo assim, estes dispositivos não apresentaram resultados satisfatórios quando operando tanto no modo base comum quanto no modo emissor comum.

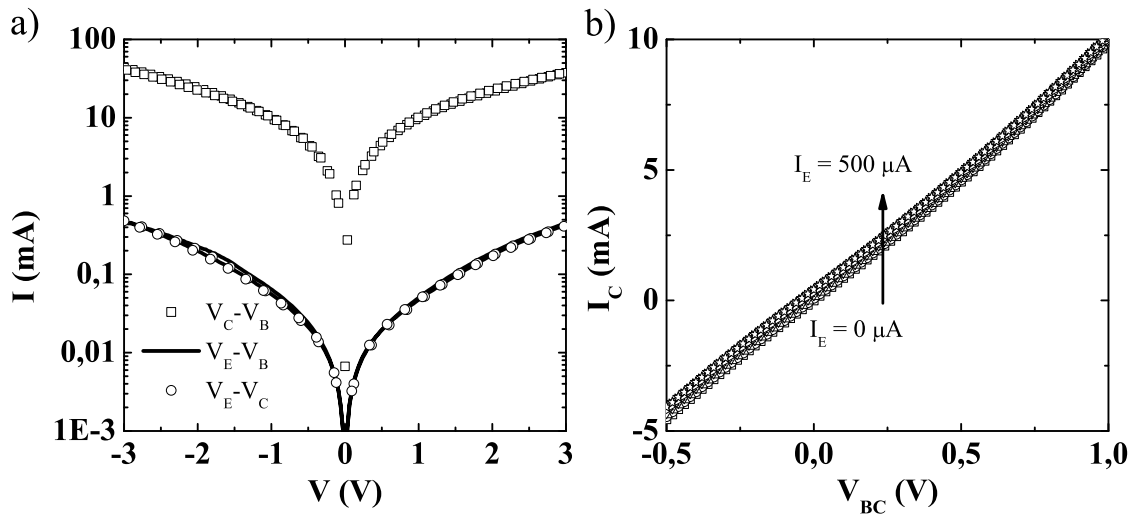


Figura 6.2: Medidas elétricas realizadas em dispositivos *Si-p/Au/Sn/DPIF/Au*. a) curvas corrente versus tensão a dois terminais; b) curva característica do transistor operando em modo base comum.

É preciso notar, ainda, que, de acordo com a Figura 6.2a, os níveis de energia parecem ser significativamente diferentes daqueles apresentados na Figura 6.1, indicando interfaces mais complexas e diferentes alturas de barreira de energia.

## 6.2 Base Metálica de Ni/Sn

A camada de Au foi substituída por uma camada de Ni, mantendo a segunda camada da base composta por Sn, na tentativa de se obter dispositivos com melhores características elétricas. A estrutura final do dispositivo é então p-Si/Ni/Sn/DPIF/Au. As espessuras das camadas de Ni, Sn e DPIF são 8 nm, 30nm e 133 nm, respectivamente. O Ni foi utilizado por apresentar uma função trabalho muito próxima do Au, mas tendo propriedades eletrônicas diferentes, espera-se do dispositivo uma resposta elétrica distinta. O diagrama de níveis de energia simplificado é apresentado na Figura 6.3. Da mesma forma que ao utilizar Au, o objetivo é aumentar a assimetria entre as barreiras de energia nas interfaces emissor/base e base/coletor.

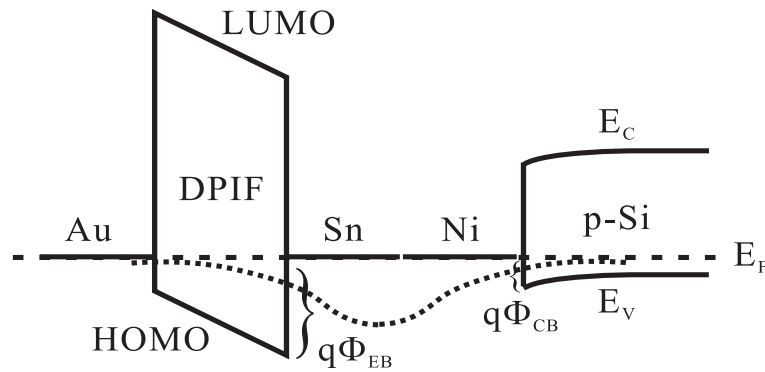


Figura 6.3: Diagrama de níveis de energia simplificado dos materiais utilizados na construção de dispositivos Si-p/Ni/Sn/DPIF/Au após o contato dos materiais.

Através das medidas a dois terminais, Figura 6.4a, pode-se verificar a obtenção de junções com uma pequena retificação, ao contrário dos dispositivos anteriores. Contudo, essas junções ainda não proporcionam boas condições de funcionamento aos transistores. Na interface emissor/base (Au/ DPIF/Sn/Ni), percebe-se que a corrente é maior no sentido da base para o emissor, indicando a existência de uma barreira maior para a injeção dos portadores positivos do emissor para a base, aumentando as tensões de operação e favorecendo a injeção de portadores minoritários. Na interface coletor/base (Si-p/Ni/Sn), apesar de a corrente ser maior no sentido do coletor para a base, a corrente no sentido reverso ainda é alta (da ordem de 10 mA), o que torna a corrente de fuga nestes dispositivos muito alta quando operando no modo base comum, como pode ser visto na Figura 6.4b. Dessa maneira, a operação

no modo emissor comum também não apresentou resultados satisfatórios, indicando que esta, como a anterior, é uma configuração inadequada para a construção de transistores eficientes.

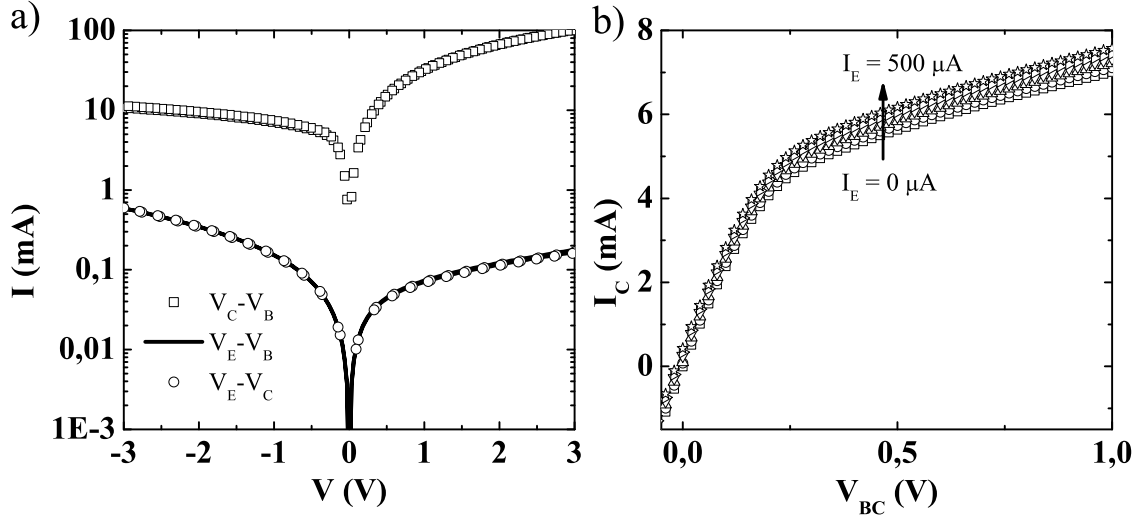


Figura 6.4: Medidas elétricas realizadas em dispositivos *Si-p/Ni/Sn/DPIF/Au*. a) curvas corrente versus tensão a dois terminais; b) curva característica do transistor operando em modo base comum.

Da mesma forma que em dispositivos com base de Au/Sn, de acordo com a Figura 6.4a, os níveis de energia parecem ser significativamente diferentes daqueles apresentados na Figura 6.3, indicando interfaces mais complexas e diferentes alturas de barreira de energia.

### 6.3 Base Metálica de Ca/Sn

Como a inserção de metais com baixa função trabalho não levou a uma significativa melhora nos dispositivos, optou-se pela utilização de metais com alta função trabalho, seguindo procedimento realizado por Feng *et al* [95] em dispositivos tipo p. Dentre as possibilidades, o Ca foi escolhido por já ter sido extensamente utilizado no laboratório, especificamente em diodos emissores de luz orgânicos, além de ser um metal de fácil acesso. A estrutura final do dispositivo é Si-p/Ca/Sn/DPIF/Au, e o diagrama simplificado de níveis de energia é apresentado na Figura 6.5. As espessuras das camadas de Sn e DPIF são 30nm e 133 nm, respectivamente. Como a medida da

espessura é feita em atmosfera ambiente, não é possível obter a espessura da camada de Ca. Diferente dos dispositivos anteriores apresentados neste capítulo, a inserção do Ca aumenta, teoricamente, a barreira de energia na interface base/coletor, mas a assimetria obtida em relação à interface emissor/base favorece uma maior reflexão quantum-mecânica, uma vez que  $\phi_{EB}$  passa a ser menor que  $\phi_{CB}$ .

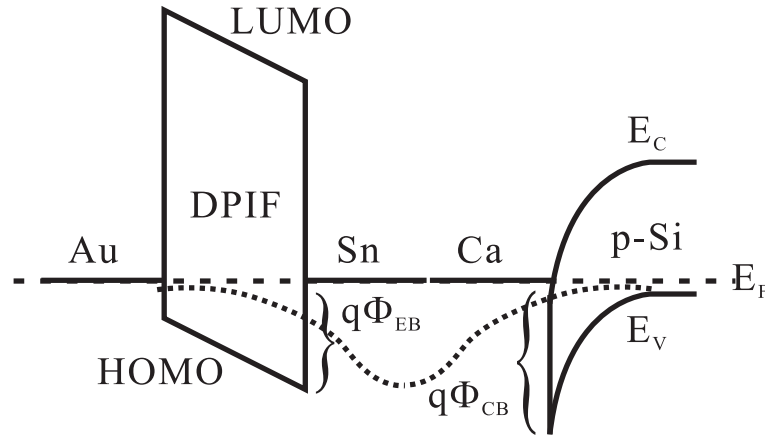


Figura 6.5: Diagrama de níveis de energia simplificado dos materiais utilizados na construção de dispositivos Si-p/Ca/Sn/DPIF/Au após o contato dos materiais.

Entretanto, deve-se salientar que materiais cuja função trabalho é alta são altamente reativos, especialmente quando expostos à umidade e ao oxigênio, mesmo em pequenas quantidades como as presentes na atmosfera ambiente. Logo, trabalhar com dispositivos utilizando tais materiais em sua estrutura requer cuidados especiais, se possível, em atmosfera controlada. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos medindo os dispositivos em atmosfera ambiente. Portanto, deve-se levar em conta que possivelmente a camada de Ca esteja oxidada, embora tal oxidação não tenha sido controlada. Dessa forma, os níveis de energia e as alturas de barreira podem diferir significativamente daquelas apresentadas na Figura 6.5, para interfaces ideais sem a camada de óxido.

A Figura 6.6a apresenta as medidas realizadas a dois terminais, onde é possível verificar a existência de uma barreira à injeção de buracos provenientes da base para o coletor, e uma alta corrente em sentido contrário, favorecendo o correto funcionamento do dispositivo. O mesmo pode ser observado na interface emissor/base (Au/DPIF/Sn/Ca), onde a injeção favorável se dá do emissor para a base, havendo uma retificação de quase uma ordem de grandeza. Um comportamento semelhante ao observado em dispositivos cuja camada de base é composta apenas por Sn pode



ser observado na interface emissor/coletor (Au/DPIF/Si-p), que é a passagem de corrente em ambas as polarizações, indicando uma base permeável.

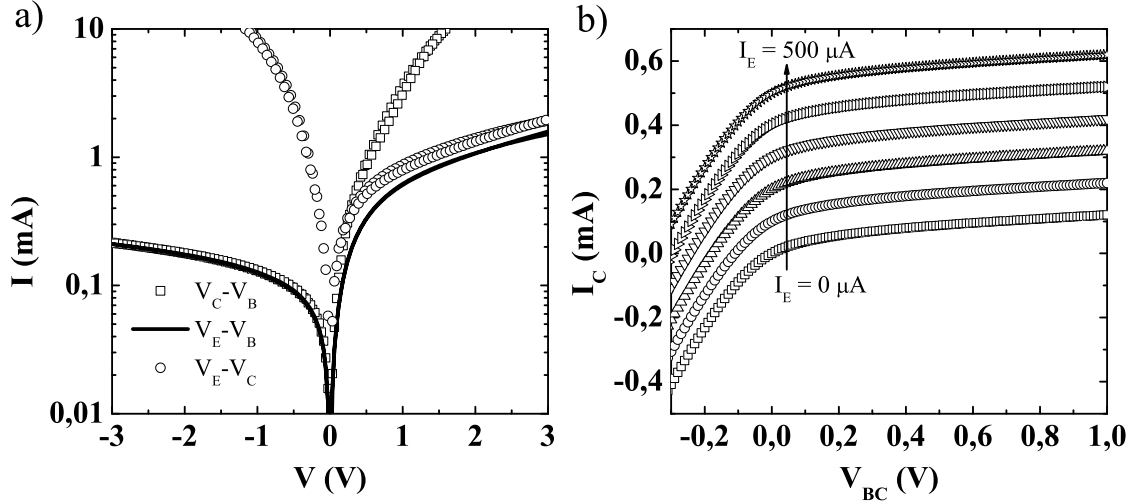


Figura 6.6: Medidas elétricas realizadas em dispositivos Si-p/Ca/Sn/DPIF/Au. a) curvas corrente versus tensão a dois terminais; b) curva característica do transistor operando em modo base comum. O passo de corrente é de 100  $\mu A$ .

A Figura 6.6b apresenta a curva característica de um transistor p-Si/Ca/Sn/DPIF/Au operando no modo base comum. Neste modo de operação, este dispositivo tem um comportamento semelhante ao dispositivo com base monometálica de Sn. A corrente de coletor satura a tensões entre coletor e base superiores a 0,1 V, em valores muito próximos da corrente de emissor, apresentando um ganho de corrente próximo da unidade. Essa característica é um indício de que, conforme mencionado anteriormente, os níveis de energia apresentados na Figura 6.5 não são os níveis de energia reais, principalmente devido à possibilidade de oxidação da camada de Ca. Pode-se observar, ainda, que à medida que a tensão aumenta, a corrente de coletor também sofre um pequeno aumento, mostrando a existência de uma pequena corrente de fuga, claramente caracterizada por  $I_C > I_E$ . Esta corrente de fuga se deve ao fato de a interface base/coletor (Sn/Ca/Si-p) não apresentar uma retificação tão alta quanto nos dispositivos com camada de base monometálica de Sn. Apesar de ser uma base composta por duas camadas metálicas, a característica de base permeável também foi observada nestes dispositivos.

Uma vez que as características de operação em modo base comum se mostraram satisfatórias, foi realizada a caracterização no modo emissor comum, apresentada

na Figura 6.7. Inicialmente a operação do dispositivo foi feita com a aplicação de diferentes correntes de base, de 0 a 50  $\mu\text{A}$ , conforme a Figura 6.7c. Observa-se que existe uma corrente de fuga também neste modo de operação, da mesma ordem de grandeza da obtida em dispositivos com base monometálica de Sn. O ganho de corrente  $\beta$  também se mostrou fortemente dependente de  $V_{EC}$ , chegando a um valor máximo de aproximadamente 30 para  $I_B = 10 \mu\text{A}$  e  $V_{EC} = 6 \text{ V}$ . A Figura 6.7d apresenta a diferença entre  $I_C(I_B \neq 0) = I_C$  e  $I_C(I_B = 0) = I_L$ , de onde pode-se calcular  $\beta^*$ .

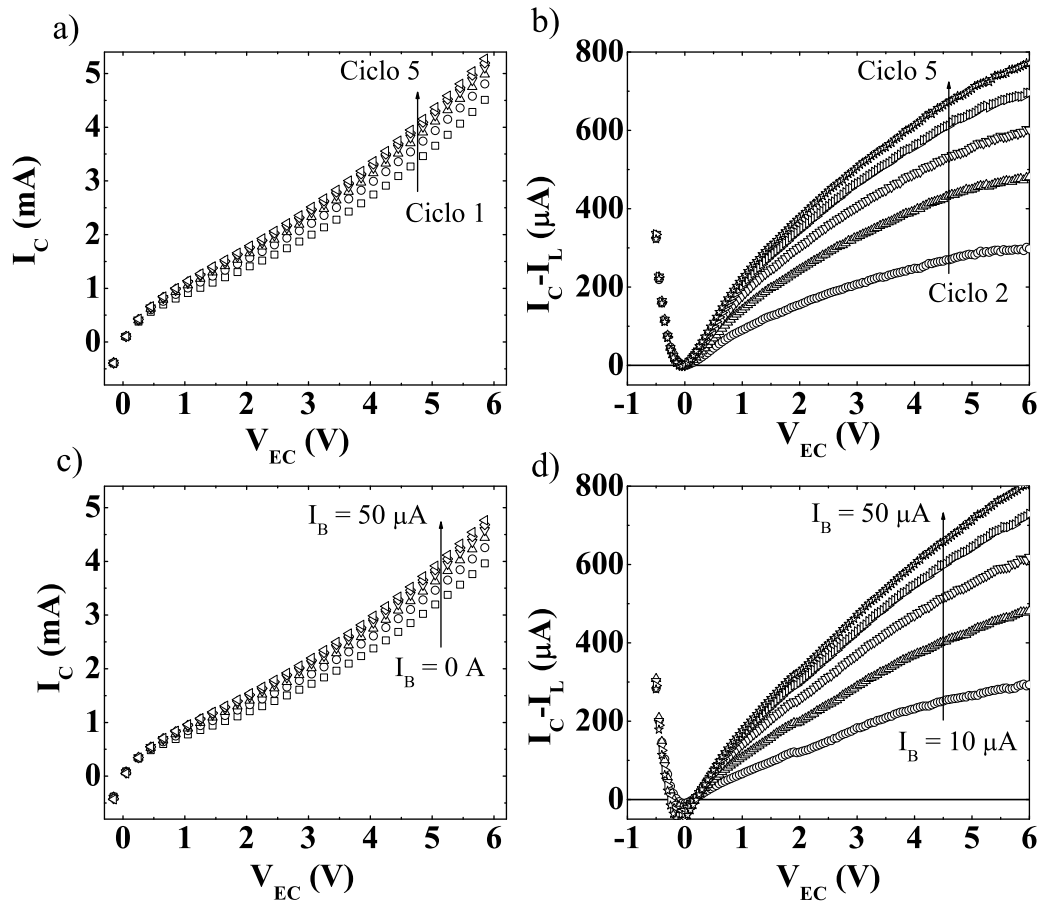


Figura 6.7: Operação de dispositivos Si-p/Ca/Sn/DPIF/Au em modo emissor comum. a) curva característica a corrente de base nula; b) diferença entre  $I_C$  e  $I_L$  para ciclos de  $I_B = 0$ ; c) curva característica com passo de corrente de 10  $\mu\text{A}$ ; d) diferença entre a corrente de coletor para cada  $I_B$  e a corrente de fuga, utilizada para calcular o ganho  $\beta^*$ .

Com o objetivo de verificar se este ganho de corrente obtido é real, também

foram realizadas medidas mantendo-se  $I_B = 0$  A mas variando-se  $V_{EC}$ , conforme a Figura 6.7a, onde pode-se observar um aumento de  $I_C$  independente de  $I_B$ , tal qual nos dispositivos de base monometálica de Sn. A Figura 6.7b apresenta a diferença da corrente de coletor  $I_C$  e da corrente de fuga  $I_L$  em cada ciclo. Comparando-se as Figuras 6.7b e 6.7d, verifica-se que as diferenças são muito próximas, indicando que o ganho de corrente obtido para este dispositivo também não é o ganho real. Logo, a inserção de uma camada de Ca na base não foi capaz de melhorar significativamente as características dos transistores construídos com base de Sn.

Adicionalmente, ao comparar com a Figura 4.6, conclui-se que este efeito de ganho de corrente irreal não pode ser devido à interface base/coletor, pois em duas interfaces diferentes, Si-p/Sn e Si-p/Ca/Sn, é obtido mesmo efeito. Dentre as possibilidades, decidiu-se investigar se este fenômeno é devido à base metálica, alterando-se o metal que a compõe, conforme descrito no capítulo seguinte.

## 6.4 Conclusões

Foram construídos e caracterizados eletricamente transistores tipo p com base composta por dois metais: Au/Sn, Ni/Sn e Ca/Sn. Dentre os dispositivos investigados, o último apresentou os melhores resultados, sendo muito semelhantes aos obtidos em dispositivos de base monometálica de Sn. Entretanto, o efeito indesejado do aumento da corrente de coletor mesmo à corrente de base nula permanece nestes dispositivos, mascarando o seu ganho real de corrente no modo emissor comum. Os outros dispositivos apresentaram resultados aquém do desejado, não operando com as características elétricas desejadas nem em modo base comum. Apesar de uma base bimetálica ter tido sucesso em aperfeiçoar o desempenho de transistores tipo n, o mesmo parece não ocorrer em dispositivos tipo p. Apenas a modificação da interface base/coletor não é suficiente para obter dispositivos totalmente funcionais, sendo necessária uma nova abordagem do problema.

## Capítulo 7

# Transistores Utilizando Diferentes Emissores Orgânicos e Base Monometálica de Al

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos de transistores cuja base é composta de apenas uma camada de Al. Diferentes materiais orgânicos foram utilizados, todos derivados de indenofluorenos, sendo eles: 2,6–Difenilindenofluoreno (DPIF), 2,6–Bis(2–tiofeno)indenofluoreno (DTIF) e 2,6–Bis(3,5–difluorofenil)indenofluoreno (DFDPIF). A estrutura final dos dispositivos é, então, p-Si/Al/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al, p-Si/Al/DTIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al e p-Si/Al/DFDPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al. As espessuras das camadas de Al da base, DPIF, DTIF e DFDPIF são 14 nm, 40 nm, 52 nm e 87 nm, respectivamente.

A substituição do eletrodo metálico composto de Au por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al está explicada no próximo capítulo. Uma camada de base composta de Al foi utilizada em substituição à camada de base de Sn. O Al foi escolhido por ser bastante utilizado como camada de base em transistores cujo emissor e coletor são orgânicos [69, 74, 75, 77], além de apresentar menor resistência elétrica que o Sn quando em filmes finos. Dessa forma, é possível verificar as mudanças ocorridas nas características elétricas dos transistores, quer sejam dependentes da base, através da comparação com dispositivos de monocamada metálica de Sn, quer sejam dependentes do emissor orgânico, através da comparação entre os diferentes derivados de indenofluorenos utilizados. Lembrando que o objetivo de tal substituição é a redução da corrente de fuga e a estabilidade do ganho de corrente em modo emissor comum.

## 7.1 DPIF como Emissor Orgânico

Inicialmente foram construídos dispositivos utilizando 2,6-Difenilindenofluoreno (DPIF), substituindo-se apenas o metal da base Sn por Al. A figura 7.1a apresenta as medidas  $I \times V$  entre Si-p e Al (coletor e base), DPIF/ $V_2O_5$ /Al e Al (emissor e base) e DPIF/ $V_2O_5$ /Al e Si-p (emissor e coletor). De acordo com a figura, a interface coletor/base apresenta retificação de corrente à polarização positiva, como é de se esperar para uma interface Si-p/Al. Entretanto, a interface emissor/base não é retificadora, havendo o transporte de cargas em ambas as polarizações. Esta característica pode facilitar o transporte de portadores minoritários. A interface emissor/coletor também apresenta retificação, mas em sentido contrário ao desejado. Dessa forma o transistor apresentará uma alta corrente de fuga ao operar nos modos emissor comum e coletor comum.

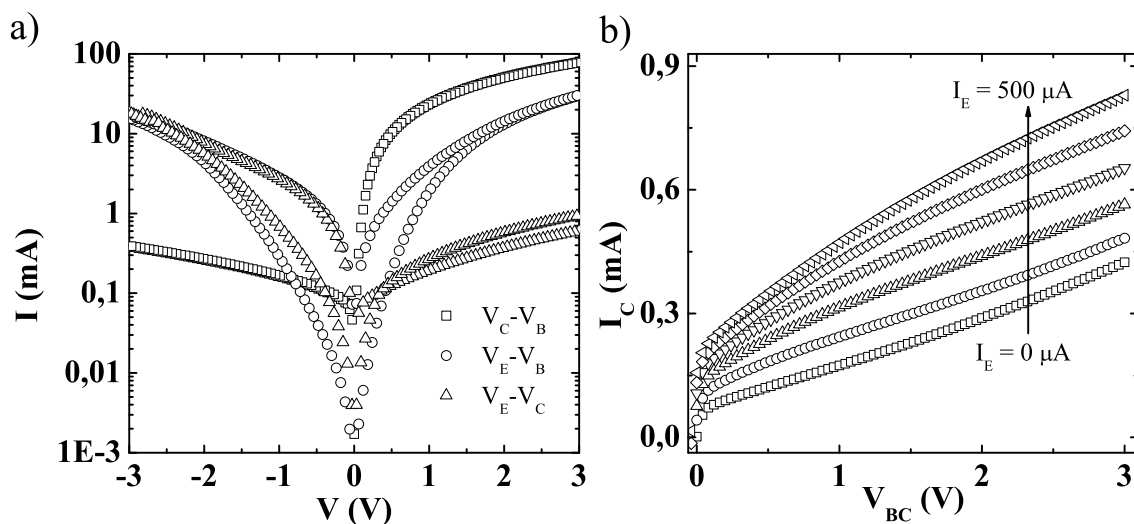


Figura 7.1: a) Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivo Si-p/Al/DPIF/ $V_2O_5$ /Al entre cada um dos eletrodos. b) curva característica do transistor operando no modo base comum, o passo de corrente é de  $100 \mu A$ .

A Figura 7.1b apresenta a curva característica do transistor operando no modo base comum. É possível observar a existência de corrente de fuga, uma vez que não ocorre a saturação de  $I_C$ . Além disso, eliminando-se a corrente de fuga, como  $I_C$  não se aproxima de  $I_E$ , o ganho de corrente  $\alpha$  não deve ser próximo do ideal. De fato, o cálculo de  $\alpha$  resulta num valor próximo a 0,45, muito aquém do desejado. Contudo, ainda se verifica a característica de base permeável nestes dispositivos.

As medidas resultantes da operação do transistor nos modos emissor comum e coletor comum são apresentadas nas Figuras 7.2a e 7.2c, respectivamente. Conforme comentado anteriormente, a corrente de fuga em ambos os modos de operação é bastante alta, da ordem de mA. No modo emissor comum, o ganho de corrente  $\beta^*$  é menor que 1, como pode ser observado na Figura 7.2b, mostrando que um acréscimo em  $I_B$  causa um acréscimo menor em  $I_C$ . Todavia, o valor de  $\beta^*$  permanece constante, independente de  $I_B$  e praticamente independente de  $V_{EC} > 0,5$  V, característica não obtida anteriormente em dispositivos com monocamada metálica.

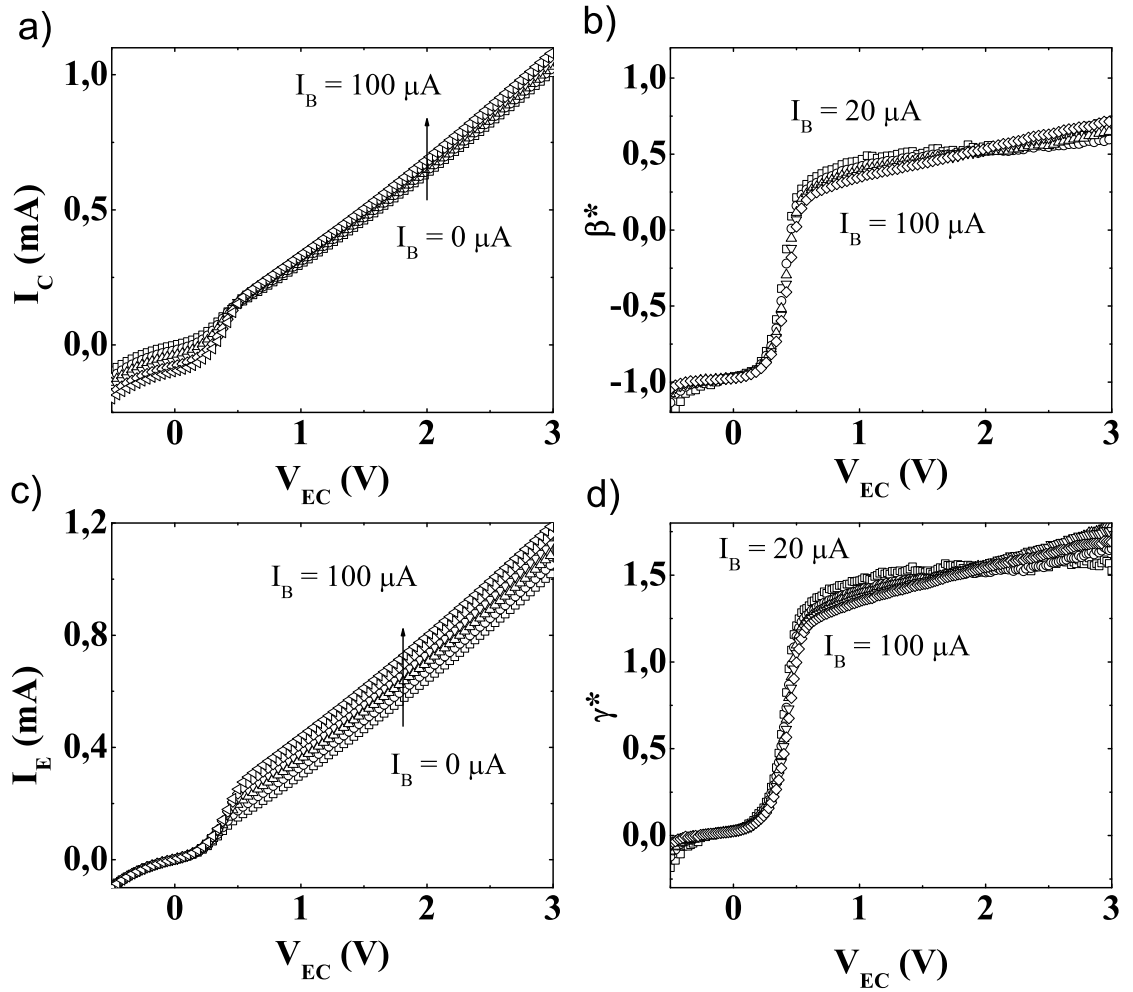


Figura 7.2: Curvas características de transistor Si-p/Al/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al operando nos modos: a) emissor comum com passo de corrente de 20  $\mu$ A; b) ganho de corrente em modo emissor comum; c) coletor comum com passo de corrente de 20  $\mu$ A; d) ganho de corrente em modo coletor comum.

Curiosamente, o modo coletor comum apresenta as mesmas características, como pode ser visto na Figura 7.2d, tanto para a corrente de fuga quanto para  $\gamma^*$ . No entanto, neste caso  $\gamma^*$  é aproximadamente 1,5. O fato de o transistor apresentar ganho de corrente em modo coletor comum e não no modo emissor comum pode estar associado à maior condutividade do coletor em relação ao emissor, permitindo uma melhor função como o terra do circuito.

Comparando-se estes resultados com os obtidos em transistores de base monometálica de Sn, percebe-se uma diferença significativa em suas características elétricas, principalmente no modo emissor comum. Apesar de, em geral, ocorrerem efeitos negativos com a substituição do Sn pelo Al, uma característica importante obtida foi o ganho de corrente em modo emissor comum constante em relação a  $I_B$  e  $V_{EC}$ . Obviamente o seu valor é baixo para aplicações práticas, necessitando de um aperfeiçoamento em diferentes aspectos.

## 7.2 DTIF como Emissor Orgânico

Em substituição ao DPIF, foi utilizado primeiramente o 2,6-Bis(2-tiofeno)indenofluoreno (DTIF). Os seus níveis de energia são muito próximos, diferindo de apenas 0,1 eV tanto para o HOMO quanto para o LUMO. Sendo assim, em cada interface espera-se uma característica semelhante às apresentadas anteriormente para o DPIF. A figura 7.3a apresenta as medidas  $I \times V$  entre Si-p e Al (coletor e base), DTIF e Al (emissor e base) e DTIF e Si-p (emissor e coletor). De fato, de forma geral, o comportamento das curvas é semelhante ao apresentado na Figura 7.1a para as interfaces base/coletor e base/emissor, diferindo nos valores de corrente medidos e nas tensões em que a injeção de cargas passa a ocorrer. Contudo, na interface emissor/coletor (Al/ $V_2O_5$ /DPIF/Si-p) não é observada retificação de corrente, existindo o transporte de cargas em ambas as polarizações. Os menores valores de corrente medidos neste dispositivo sugerem uma menor condutividade do DTIF em relação ao DPIF, aumentando as tensões de operação do dispositivo.

A Figura 7.3b apresenta a curva característica do transistor operando no modo base comum. Neste caso, também é possível observar a existência de corrente de fuga, uma vez que não ocorre a saturação de  $I_C$ , crescendo à medida em que  $V_{BC}$  aumenta, embora seja menor que a apresentada na Figura 7.1b. Mas isso possivelmente se deve ao fato de as correntes medidas a dois terminais serem menores

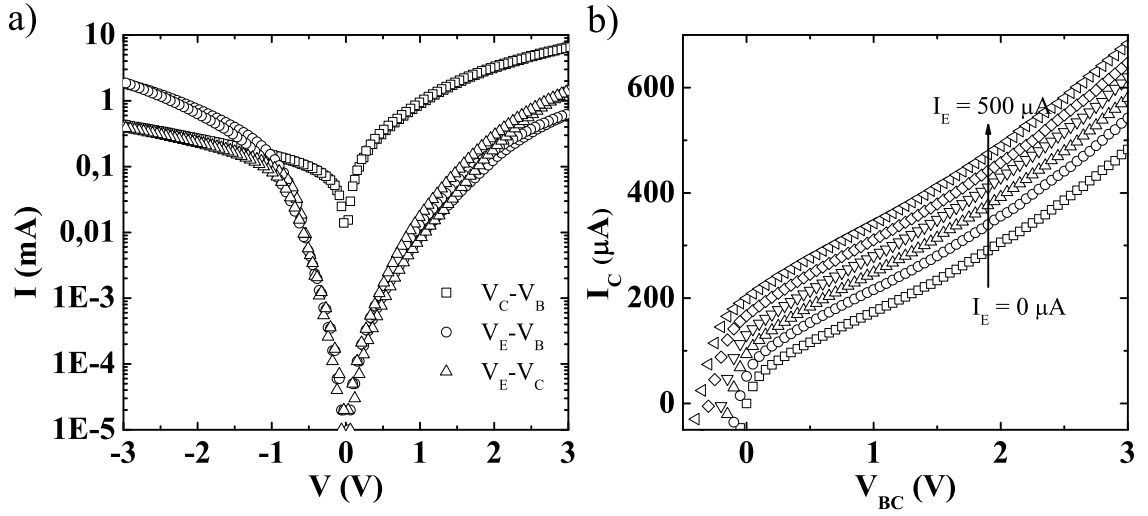


Figura 7.3: a) Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivo *Si-p/Al/DTIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al* entre cada um dos eletrodos. b) curva característica do transistor operando no modo base comum, o passo de corrente é de 100  $\mu\text{A}$ .

. Além disso, eliminando-se a corrente de fuga, como  $I_C$  não se aproxima de  $I_E$ , o ganho de corrente  $\alpha$  não deve ser próximo do ideal. De fato, o cálculo de  $\alpha$  resulta num valor próximo a 0,32, muito aquém do desejado. Contudo, ainda se verifica a característica de base permeável nestes dispositivos.

As medidas resultantes da operação do transistor nos modos emissor comum e coletor comum são apresentadas nas Figuras 7.4a e 7.4c. É fácil ver que a corrente de fuga em ambos os modos de operação é bastante alta, da ordem de mA. No modo emissor comum o ganho de corrente  $\beta^*$  é menor que 1, como pode ser observado na Figura 7.2b, mostrando que um acréscimo em  $I_B$  causa um acréscimo menor em  $I_C$ . Todavia, da mesma forma que na Figura 7.2b,  $\beta^*$  permanece constante, independente de  $I_B$  e praticamente independente de  $V_{EC}$  a tensões acima de 1 V. Esta tensão mais alta é um indício da menor condutividade do DTIF em relação ao DPIF, já que é necessária uma maior  $V_{EC}$  para superar  $V_{BE}$  e gerar o aumento em  $I_C$ .

Igualmente, o modo coletor comum apresenta as mesmas características anteriores, como pode ser visto na Figura 7.4d, tanto para a corrente de fuga quanto para  $\gamma$ . No entanto, neste caso  $\gamma$  é aproximadamente 1. Isto significa que um aumento em  $I_B$  provoca o mesmo aumento em  $I_E$ , não havendo um ganho efetivo de corrente, ao contrário dos transistores contendo DPIF. Dessa maneira, o material DPIF, apesar de apresentar características comparáveis, ainda é superior ao DTIF. Pois transistores



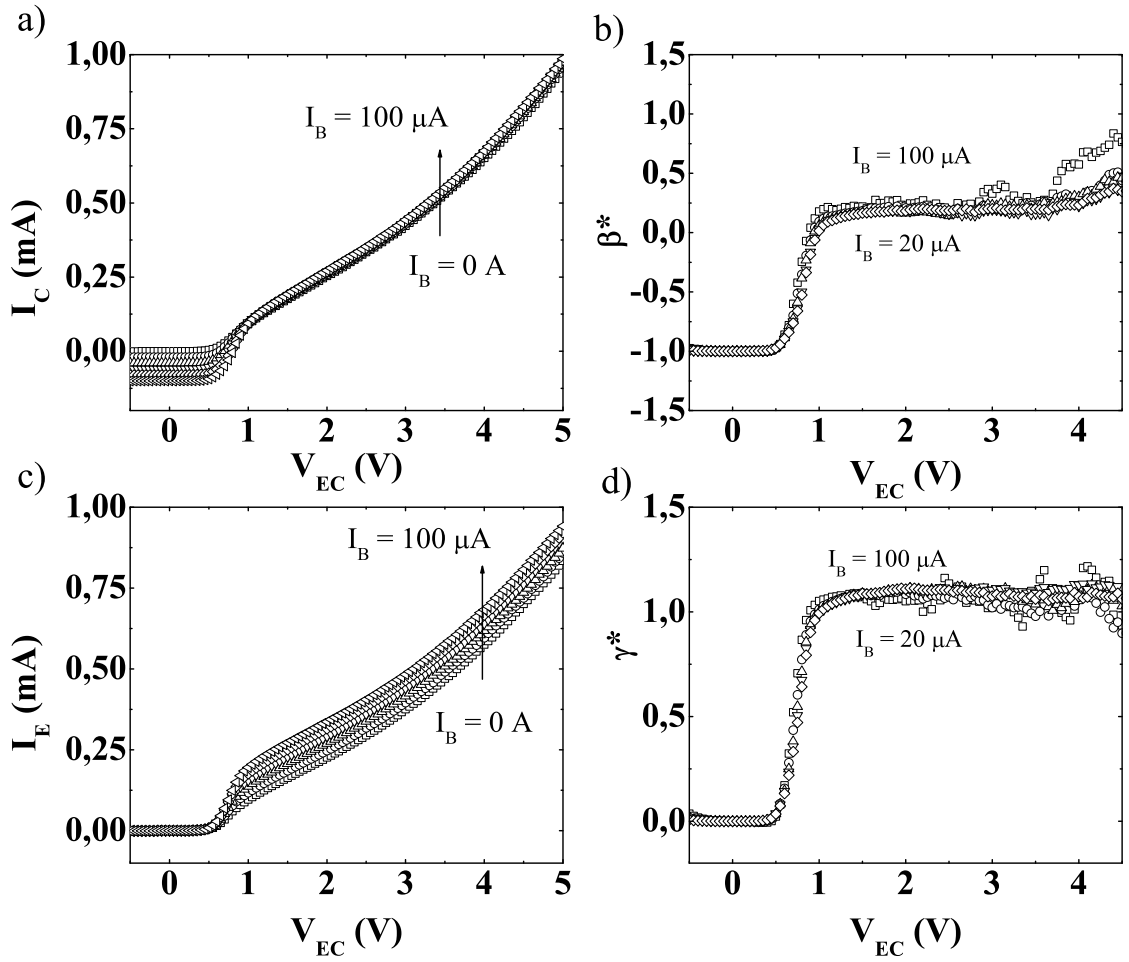


Figura 7.4: Curvas características de transistor Si-p/Al/DFPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al operando nos modos: a) emissor comum com passo de corrente de 20  $\mu$ A; b) ganho de corrente em modo emissor comum; c) coletor comum com passo de corrente de 20  $\mu$ A; d) ganho de corrente em modo coletor comum.

construídos com este último apresentaram características ligeiramente inferiores.

### 7.3 DFDPIF como Emissor Orgânico

Finalmente, foi utilizado o material orgânico 2,6-Bis(3,5-difluorofenil)indenofluoreno (DFDPIF). Os seus níveis de energia não são conhecidos, ao contrário dos demais indenofluorenos estudados. A figura 7.5a apresenta as medidas  $I \times V$  entre Si-p e Al (coletor e base), DFDPIF e Al (emissor e base) e DFDPIF e Si-p

(emissor e coletor). Como os níveis de energia deste material não são conhecidos, não é esperado nenhum comportamento semelhante ao observado nos dois dispositivos anteriores, exceto à interface coletor/base inalterada. O que é observado é uma maior injeção de cargas no sentido emissor-base, favorecendo a injeção de portadores majoritários, como em dispositivos de monocamada metálica de Sn. A interface emissor/coletor apresenta retificação, embora ainda exista uma pequena corrente a polarização negativa, permitindo a existência de uma corrente de fuga no modo emissor comum. No entanto, os valores de corrente medidos neste dispositivo são ainda menores que os valores medidos em dispositivos contendo DPIF ou DTIF, sugerindo uma condutividade ainda mais baixa do DFDPIF.

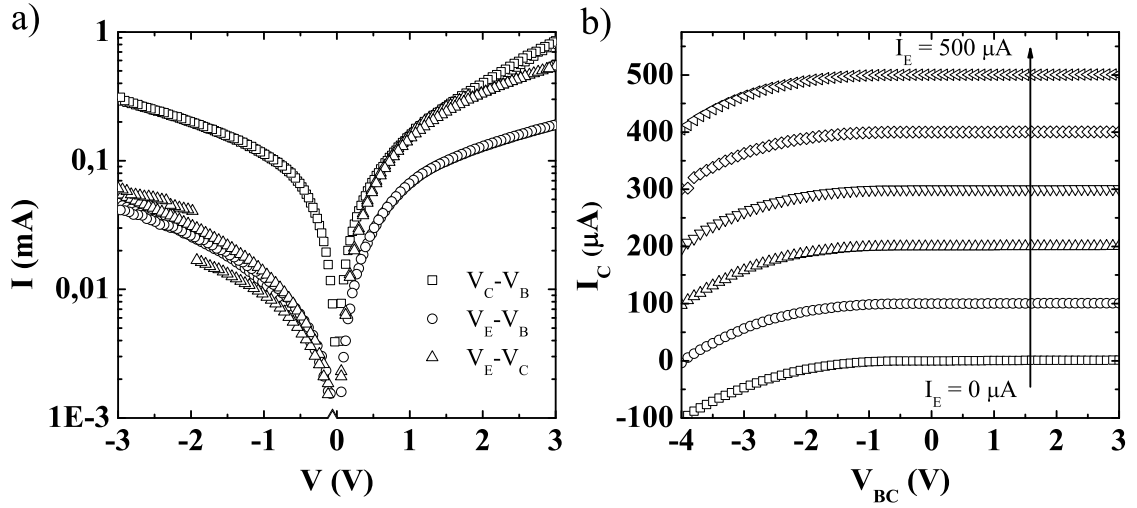


Figura 7.5: a) Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivo Si-p/Al/DFDPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al entre cada um dos eletrodos. b) curva característica do transistor operando no modo base comum, o passo de corrente é de 100  $\mu$ A.

A Figura 7.5b apresenta a curva característica do transistor operando no modo base comum. É fácil ver que a corrente de fuga neste caso é muito pequena, sendo desprezível quando se aplica uma  $I_E$  no dispositivo. A saturação de  $I_C$  em valores próximos de  $I_E$  indica um ganho de corrente  $\alpha$  muito próximo do ideal. De fato, o valor calculado de  $\alpha$  é próximo a 0,99, se verificando a característica de base permeável.

Entretanto, tanto no modo emissor comum quanto no modo coletor comum, a corrente de saída para uma  $I_B \neq 0$  A não é maior que a corrente de saída para  $I_B = 0$  A, não existindo, portanto, ganho de corrente. Ou seja,  $I_C$  não depende de

$I_B$  e a corrente máxima é observada quando  $I_B = 0$  A. Além disso, a corrente de fuga continua existindo em ambos os modos de operação. Dessa forma, o material DFDPIF se mostrou inadequado à utilização em transistores verticais híbridos.

## 7.4 Conclusões

A substituição da camada de base composta de Sn por uma composta de Al trouxe mudanças significativas ao comportamento elétrico dos transistores. De forma geral, esta substituição não melhorou o desempenho dos dispositivos, criando uma corrente de fuga quando operando no modo base comum e fazendo com o ganho de corrente  $\alpha$  caísse pra valores abaixo de 0,5, apesar de manter a característica de base permeável. Também no modo emissor comum o ganho de corrente  $\beta^*$  caiu drasticamente para valores abaixo de 1, impossibilitando a operação dos transistores neste modo. Todavia, apesar do baixo valor, o  $\beta^*$  obtido se mostrou independente tanto de  $I_B$  quanto de  $V_{EC}$ , característica almejada para possibilitar aplicações práticas destes dispositivos. Logo, uma otimização da camada de base é necessária para se obter um  $\beta^*$  ao mesmo tempo constante e alto.

A utilização dos diferentes materiais orgânicos revelou que, embora de forma geral as características dos transistores permaneçam semelhantes, a qualidade do dispositivo depende sensivelmente do emissor orgânico utilizado. Materiais com níveis de energia adequados e alta mobilidade de portadores são essenciais à construção de transistores operacionais com ganho de corrente tanto no modo base quanto no modo emissor comum. Entretanto, a camada de base é determinante em algumas características, como a corrente de fuga por exemplo, presente em todos os dispositivos apresentados neste capítulo.

## Capítulo 8

# Transistores Utilizando Ca/Al/Ca como Base Metálica

Neste capítulo são analisados os resultados obtidos nas estruturas Si-p/Ca/Al/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al e Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al, onde a camada de base é Ca/Al/Ca. Os efeitos da exposição dos dispositivos à atmosfera ambiente são analisados através das mudanças ocorridas em suas propriedades elétricas.

A modificação da interface emissor/base através da inserção de um terceiro metal, junto com a substituição da base de Sn por Al e do contato superior de Au por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al, foram modificações realizadas na tentativa de melhorar as características elétricas dos dispositivos. Como dispositivos com base monometálica de Al apresentaram ganho de corrente em modo emissor comum independente de  $I_B$  e de  $V_{EC}$ , decidiu-se utilizá-lo juntamente com o Ca, uma vez que dispositivos de base bimetálica contendo Ca apresentaram melhores resultados que dispositivos contendo Au e Ni. A estrutura de base utilizada é, então, Ca/Al/Ca.

O objetivo principal da utilização desta estrutura é aumentar as diferenças de energia entre a função trabalho do metal da base e o HOMO do emissor orgânico e da banda de valência do Si-p, tornando maior a barreira de energia em ambas as interfaces emissor/base e coletor/base. Espera-se, com isso, diminuir a corrente de fuga no modo emissor comum. Isso pode ser melhor compreendido através da Figura 8.1b, que apresenta um diagrama de níveis de energia simplificado dos materiais após a construção dos dispositivos. Com a inserção de uma camada de Ca em ambas as interfaces emissor/base e base/coletor, ocorre, teoricamente, um aumento nas barreiras de energia, diminuindo a corrente dos portadores majoritários. Além disso, os

buracos são injetados com energias muito acima do potencial químico, especialmente do Al, favorecendo o transporte balístico dos portadores através da base. Espera-se, assim, obter transistores com ganhos de corrente altos e estáveis.

Contudo, devido à grande quantidade de materiais e camadas utilizados, vários fatores podem influenciar no desempenho dos transistores. Um dos mais importantes é a espessura das camadas. Uma primeira otimização foi feita alterando-se apenas espessura da camada de Al da base.

Por ser um metal de alto custo, o Au foi substituído por uma bicamada composta de  $V_2O_5$ /Al. Além disso, apenas o Al não é capaz de injetar eficientemente portadores de carga para dentro da camada orgânica devido à diferença de aproximadamente 1 eV entre os valores de sua função trabalho e do HOMO do NPB e do DPIF. Já foi demonstrado na literatura que a inserção de uma fina camada de  $V_2O_5$  entre o semicondutor orgânico e o eletrodo metálico facilita fortemente a injeção tanto de portadores positivos [95] quanto negativos [97], melhorando a eficiência de diodos emissores de luz orgânicos [112], transistores de efeito de campo [113] e até de transistores verticais híbridos de base metálica [95]. Portanto, a substituição do eletrodo metálico deve melhorar o desempenho dos dispositivos, permitindo maiores densidades de corrente a menores tensões de operação.

Os níveis de energia dos materiais envolvidos favorecem os buracos como portadores de carga majoritários. A função trabalho dos metais [105], as energias das bandas de valência e de condução do Si [117], e os níveis do HOMO e do LUMO do NPB [104] e do DPIF [118] estão resumidos na Figura 8.1a. Ambos NPB e DPIF são utilizados na confecção de dispositivos híbridos tipo p e seus níveis de HOMO diferem por aproximadamente 0,1 eV. Entretanto, deve ser notado que a camada Ca/Al/Ca foi exposta ao ar após a evaporação, de tal forma que a função trabalho real do Ca durante a operação do dispositivo pode diferir significativamente daquela apresentada na figura, já que a função trabalho do CaO é por volta de 1,7 eV [119]. Apesar da dificuldade em prever a estrutura detalhada dos níveis de energia desta camada Ca/Al/CaO, ela tem um papel muito importante na operação do dispositivo, já que dispositivos recém preparados não funcionam corretamente, sendo as suas características não reprodutíveis. Entretanto, após alguns dias de exposição ao ar ambiente, as características dos dispositivos se tornam mais estáveis e os resultados altamente reprodutíveis.

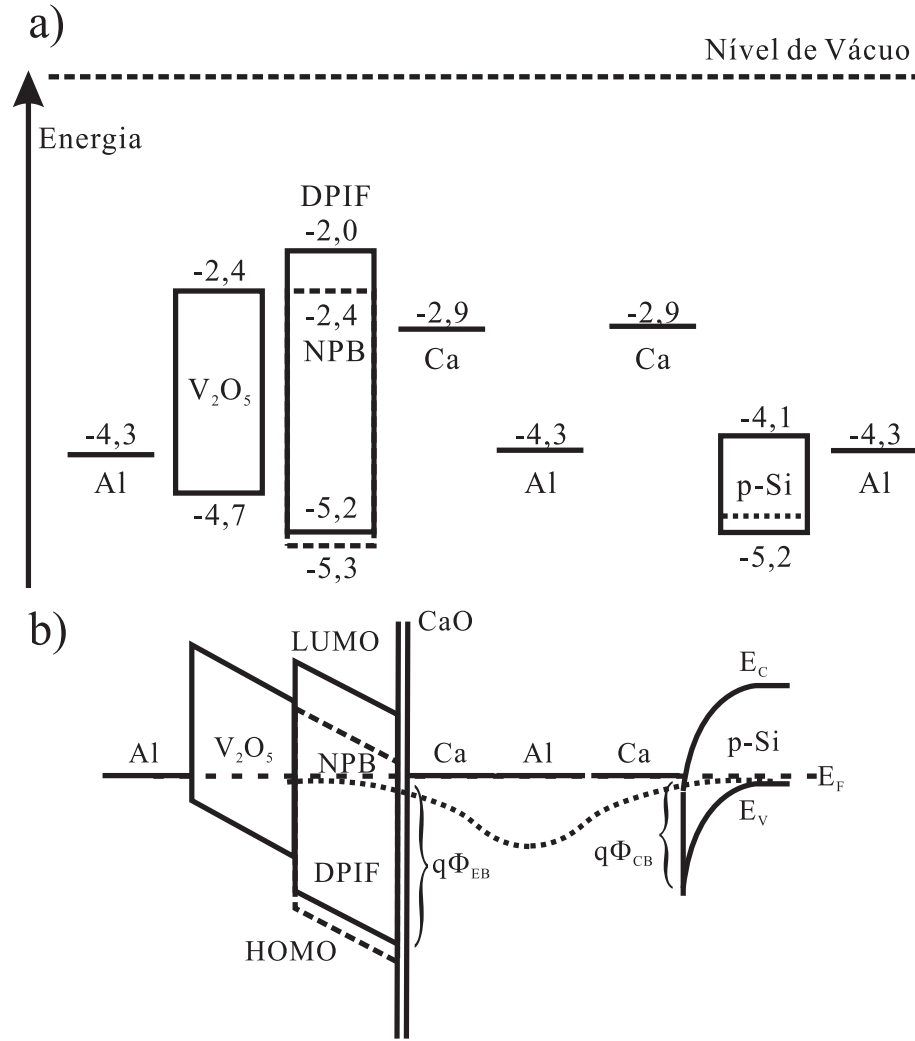


Figura 8.1: Diagrama de níveis de energia simplificado dos materiais utilizados e a estrutura na qual foram construídos: a) antes da construção do transistor; b) após a construção do transistor. A linha cheia representa os níveis de energia do DPIF, enquanto a linha tracejada representa os níveis de energia do NPB. O Si-p/Al corresponde ao coletor, o Ca/Al/Ca à base e o NPB/ $V_2O_5$ /Al ou DPIF/ $V_2O_5$ /Al ao emissor.

## 8.1 NPB como Emissor Orgânico

Para evitar o desperdício do material orgânico DPIF, este foi substituído pelo material comercial NPB, com níveis de energia próximos e também transportador majoritariamente de buracos. Assim, inicialmente foram construídos dispositivos na

estrutura Si-p/Ca/Al/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al, onde a base é composta por Ca/Al/Ca e o emissor orgânico é composto por NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al. Esta base composta por três camadas é utilizada na tentativa de melhorar as características elétricas dos transistores, especialmente ao operar no modo emissor comum.

Semelhante aos dispositivos com base monometálica de Sn, estes dispositivos também têm suas propriedades fortemente dependentes da espessura da base. Entretanto, neste caso, as características de operação em modo base comum também são modificadas, ao contrário dos dispositivos anteriores, conforme detalhado a seguir. A espessura das camadas de Ca permaneceu sempre constante e igual a 5 nm em todos os dispositivos construídos, sendo alterada somente a espessura da camada de Al da base ( $\delta_{Al}$ ) nos seguintes valores:  $\delta_{Al} = 10$  nm, 15 nm, 20 nm e 40 nm. As espessuras do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e do NPB também permaneceram sempre constantes e iguais a 5 nm e 60 nm, respectivamente.

Em dispositivos com  $\delta_{Al} < 20$  nm, a base torna-se muito resistiva, como pode ser visto na Figura 8.2a para um dispositivo com  $\delta_{Al} = 10$  nm, sendo incapaz de transportar os portadores de carga e, conseqüentemente, impossibilitando o funcionamento do transistor. Contudo, ela permite a passagem de cargas vindas do emissor diretamente para o coletor e vice-versa, indicando a existência de buracos que possibilitam o contato direto do emissor com o coletor. Em dispositivos com  $\delta_{Al} \geq 20$  nm (Figura 8.2b), a base torna-se condutora, possibilitando o transporte dos portadores de carga vindos tanto do emissor quanto do coletor. Pode-se ver que a curva característica coletor/base apresenta retificação. Entretanto, ela parece não seguir o comportamento de uma junção Schottky. Ao invés, uma resistência em série parece limitar a corrente injetada, possivelmente devido à oxidação da camada de Ca. A curva emissor/base também apresenta retificação. Como esperado da Figura 8.1, a injeção é favorável quando o emissor está positivamente polarizado, devido às diferentes barreiras de energia para a injeção de buracos do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al e do Ca/CaO. A curva característica emissor/coletor não apresenta retificação, havendo a passagem dos portadores de carga em ambas as polarizações. Estes resultados são similares aos obtidos em dispositivos com  $\delta_{Al} = 40$  nm, embora os valores de corrente sejam diferentes. Logo,  $\delta_{Al} = 20$  nm é uma espessura crítica para o funcionamento destes dispositivos, não sendo possível a utilização de uma espessura menor. Estas medidas foram obtidas logo em seguida à confecção dos dispositivos.

Devido à utilização do Ca, as propriedades elétricas dos dispositivos podem se alterar à medida em que estiverem expostos ao ar ambiente. Esta exposição já

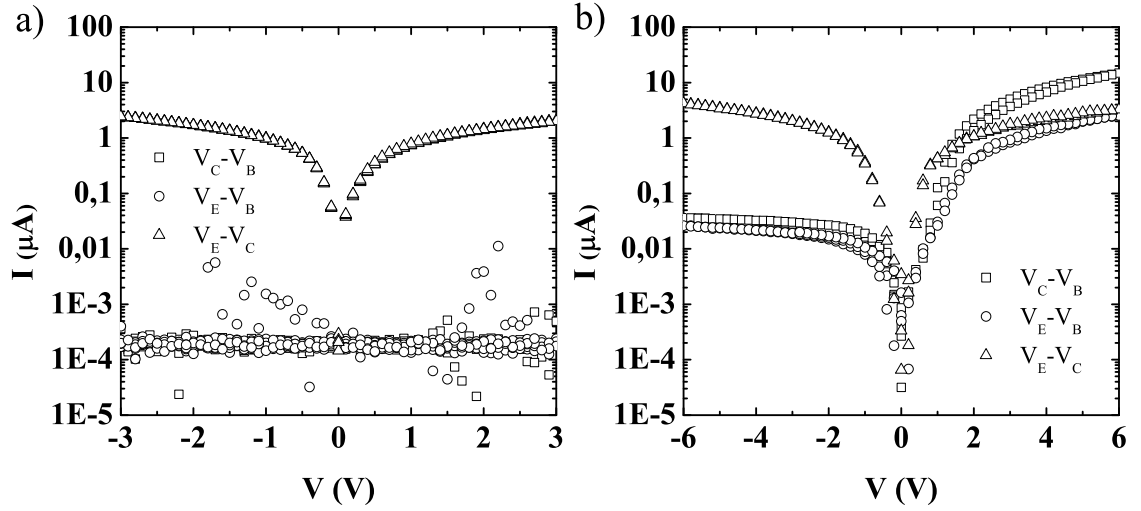


Figura 8.2: Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivos *Si-p/Ca/Al/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al* para espessuras a)  $\delta_{Al} = 10$  nm e; b)  $\delta_{Al} = 20$  nm.

se inicia em sua confecção, quando o vácuo é quebrado após a deposição da camada de base de Ca/Al/Ca. Enquanto se faz a caracterização elétrica, os dispositivos permanecem expostos, estando sujeitos à umidade e ao oxigênio presentes na atmosfera. Uma vez que o Ca é um metal altamente reativo e facilmente oxidável, não só seus níveis de energia se alteram, mas também sua condutividade e suas propriedades eletrônicas, transformando as interfaces emissor/base e coletor/base. Segundo Yutani *et al* [120], o efeito da oxidação da camada de Al diminui a corrente de coletor de forma geral. Contudo, a maior diminuição ocorre para a corrente de fuga ( $I_C$  a  $I_E = 0$  A), o que acarreta no aumento da razão ON/OFF do dispositivo. No caso presente, ao utilizar a camada de Ca/Al/Ca, foi verificado que a exposição ao ar ambiente até certo ponto aperfeiçoou as características elétricas dos transistores, tornando-os estáveis e reproduzíveis. Pode-se facilmente verificar tal mudança comparando-se curvas corrente *versus* tensão, Figura 8.3, de um mesmo dispositivo feitas logo após a sua confecção e após 4 dias de exposição atmosférica.

A mudança mais aparente é o grande aumento no valor de corrente medido a uma mesma tensão. Este aumento é mais pronunciado entre emissor e base, ocorrendo também entre coletor e base, mas praticamente não existindo entre emissor e coletor. Como pode-se ver, a corrente entre emissor e base torna-se maior que a corrente entre coletor e base a tensões acima de 2 V, favorecendo o uso do semicondutor orgânico como emissor. Além do valor, o comportamento das curvas também



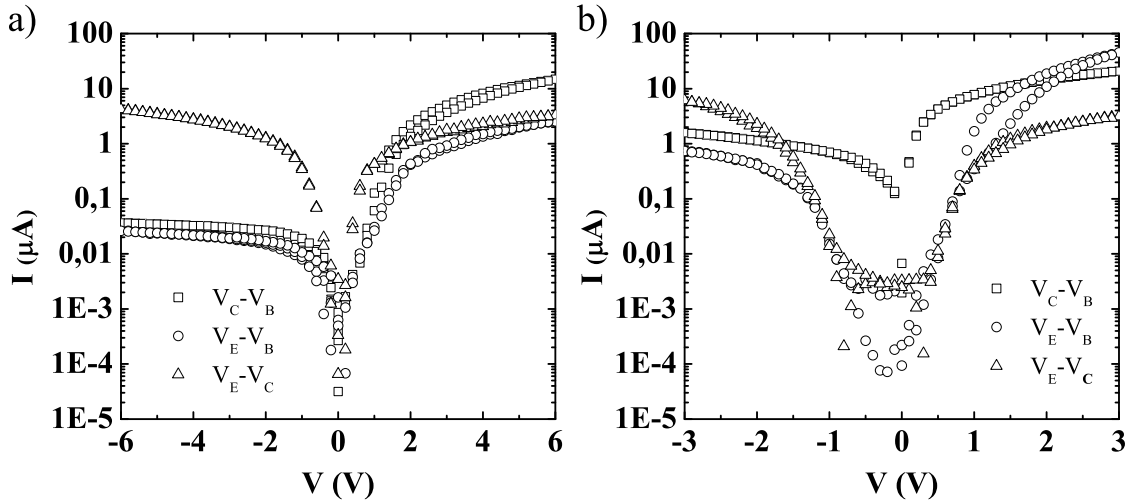


Figura 8.3: Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivos *Si-p/Ca/Al(20 nm)/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al* a) logo após confecção e; b) após 4 dias de exposição à atmosfera ambiente.

se alterou, um indício de que as interfaces foram fortemente alteradas. A interface coletor/base continua não se comportando como uma junção Schottky, e a limitação da corrente continua aparente.

Com relação à interface emissor/base, a corrente passa de uma dependência linear para uma não linear com a tensão. Entretanto, é difícil determinar exatamente o tipo de junção e o processo de injeção responsável somente pelo comportamento corrente *versus* tensão, uma vez que a base é permeável e permite o contato do NPB com o CaO e com o Al. Pois pode-se considerar a interface NPB/CaO/Al como uma interface semiconductor/isolante/metal, diferindo significativamente da interface NPB/Al, considerada semiconductor/metal. A existência de ambas essas interfaces no transistor permite a coexistência de diferentes processos de injeção que competem entre si, sendo extremamente difícil determinar o processo dominante. Dessa forma, medidas elétricas adicionais devem ser realizadas com o objetivo de determinar a junção e o processo de injeção dominantes, como medidas de  $I \times V$  dependentes da temperatura e espectroscopia de admitância.

Finalmente, é possível observar ainda o aumento da barreira na interface emissor/coletor, pois o transporte de cargas passa a ocorrer somente a tensões acima de 1 V e abaixo de -2 V, quando anteriormente acontecia a aproximadamente 1 V e -1 V.

A forte mudança no comportamento  $I \times V$  faz com que o transistor se comporte de maneira diferente quando em operação tanto no modo base comum quanto emissor comum. A Figura 8.4a apresenta a curva característica típica de um transistor com  $\delta_{Al} = 20$  nm operando no modo base comum, medida logo após sua confecção. Apesar de a corrente de fuga ser muito pequena e de a saturação de  $I_C$  ocorrer a um  $V_{BC}$  de 0 V, percebe-se que ela não atinge nem a metade de  $I_E$ , implicando num  $\alpha$  igual a 0,26. Além disso, percebe-se que há uma certa instabilidade em  $I_C$ , podendo afetar a reprodutibilidade dos resultados.

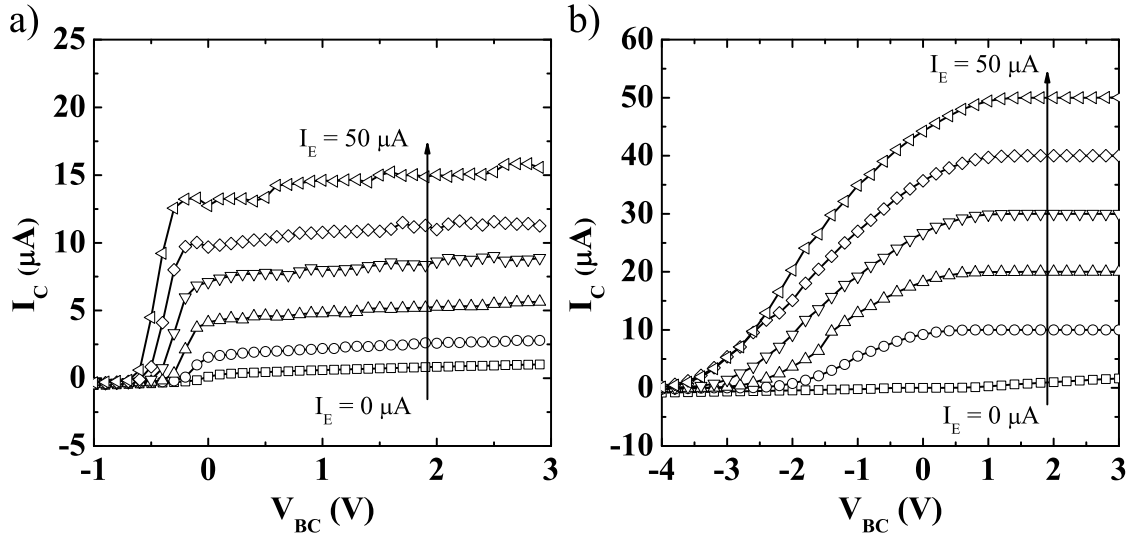


Figura 8.4: *Curvas características típicas de transistor Si-p/Ca/Al(20 nm)/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al operando em modo base comum com injeção de corrente, logo após confecção. O passo de corrente utilizado é de 10  $\mu A$ . a) NPB atuando como emissor e p-Si como coletor; b) p-Si atuando como emissor e NPB como coletor.*

Curiosamente, ao inverter os eletrodos (Figura 8.4b), ou seja, com o Si-p atuando como emissor e o NPB como coletor, obtém-se um transistor com melhores características elétricas. Apesar de  $I_C$  saturar somente a  $V_{BC}$  acima de 1 V, percebe-se que esta saturação ocorre a um mesmo valor de corrente de  $I_E$ , indicando um ganho de corrente muito próximo de 1. Neste caso, a corrente de fuga também é muito pequena, mas  $I_C$  é muito estável, seguindo sempre o mesmo comportamento. O funcionamento do transistor desta maneira é esperado uma vez que a corrente base/coletor é maior que a corrente emissor/base a uma mesma tensão, conforme a Figura 8.3 para um dispositivo logo após a fabricação. Isto favorece o uso do Si-p

como coletor e do NPB como emissor. Em ambos os casos, verificou-se ainda a característica de base permeável na polarização ativa direta, característica esta presente em todos os dispositivos, independente das espessuras utilizadas ou do número de dias em que os dispositivos permaneceram expostos ao ar ambiente.

Após 4 dias de exposição ao ar, o transistor passa a operar com ganho de corrente somente com o NPB como emissor e o Si-p como coletor. Analisando novamente a Figura 8.3, isto parece plausível, já que a corrente emissor/base torna-se maior que a corrente coletor/base após este período de exposição. Além disso, o ganho de corrente aumenta para 0,67, como pode ser visto na Figura 8.5. Apesar do baixo valor comparado com outros dispositivos híbridos [94, 96, 95, 98, 97, 99], este resultado é altamente reproduzível. Outras características permanecem, como a baixa corrente de fuga, a saturação de  $I_C$  a partir de  $V_{BC} = 0$  V e a característica de base permeável.

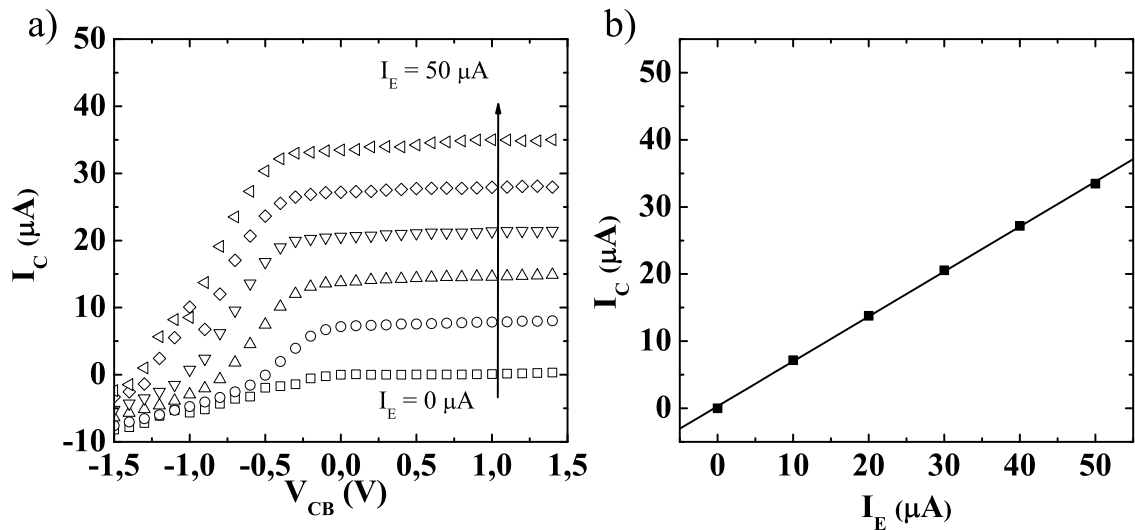


Figura 8.5: a) curva característica típica do transistor operando em modo base comum. O passo de corrente utilizado é de 10  $\mu A$ ; b) ganho de corrente em modo base comum de transistor Si-p/Ca/Al(20 nm)/Ca/NPB/ $V_2O_5$ /Al operando após 4 dias exposto à atmosfera ambiente.

Após este período inicial, as características elétricas dos transistores se alteram muito pouco, mesmo depois de 11 dias de exposição ao ar. É possível notar uma pequena degradação devido à diminuição de  $\alpha$  para o valor de 0,60, uma queda de apenas  $\sim 10\%$ . Tal característica é um indício de que a camada de Ca, após oxi-

dada nos primeiros dias, altera as propriedades do dispositivo e, uma vez completa tal oxidação, o dispositivo permanece com estas características, até que ocorra a degradação do material orgânico ou dos eletrodos metálicos. Em dispositivos com  $\delta_{Al} = 40$  nm,  $\alpha$  é igual a 0,42 após 1 dia de exposição ao ar, e aumenta para 0,62 após 8 dias, indicando que tal processo de oxidação é lento, levando dias para se completar. Naturalmente este dispositivo apresenta um  $\alpha$  menor que para o dispositivo com  $\delta_{Al} = 20$  nm pois, uma vez que a base é mais espessa, há maior probabilidade de ocorrer o espalhamento dos portadores de carga ao atravessá-la (ver equação 2.4).

Assim como no modo base comum, as características dos dispositivos operando no modo emissor comum mudam drasticamente quando expostos à atmosfera. Inicialmente, logo após a confecção do transistor, o coletor não é capaz de drenar as cargas eficientemente, fazendo com que a corrente medida nunca ultrapasse a corrente de fuga, ou seja,  $I_C (I_B \neq 0) \leq I_C (I_B = 0)$ . Dessa maneira, o transistor não apresenta ganho de corrente  $\beta$ .

Entretanto, após 4 dias de exposição atmosférica, observa-se um aumento em  $I_C$  à medida em que  $I_B$  aumenta, como pode ser visto na Figura 8.6, que apresenta uma curva típica de um transistor com  $\delta_{Al} = 20$  nm operando no modo emissor comum. Comparado com outros transistores híbridos [83-88], a corrente de fuga deste dispositivo é muito pequena (da ordem de  $\mu A$  comparado com mA), o que leva uma maior razão ON/OFF. Adicionalmente, é possível observar que a diferença entre duas curvas  $I_C$  permanece constante à medida em que  $V_{EC}$  muda, o que indica um ganho de corrente  $\beta$  constante. De fato, ao calcular o ganho relativo  $\beta^*$ , obtém-se um valor de aproximadamente 2, constante não só em relação a  $V_{EC}$  como também a  $I_B$ . Apesar do pequeno valor de  $\beta^*$ , um ganho constante em modo emissor comum nunca fora antes observado em transistores híbridos, sendo, normalmente, extremamente dependentes tanto de  $V_{EC}$  quanto de  $I_B$ , o que limita a sua aplicação prática. Além do mais, a tensão de operação é relativamente baixa, da ordem de 3 V, com uma tensão de “turn-on” de  $\sim 2$  V. Para maiores correntes de base, observa-se uma saturação em  $I_C$  e, conseqüentemente, a um decréscimo em  $\beta^*$ , possivelmente devido à baixa condutividade do emissor orgânico, o qual não consegue suprir corrente suficiente para o coletor, conforme demandado pela base. Após 11 dias de exposição, como o valor de  $\alpha$ ,  $\beta^*$  cai para um valor aproximado de 1,5. Na configuração trocada, utilizando o Si-p como emissor e o NPB como coletor, não foi possível observar ganho de corrente, mesmo após a exposição à atmosfera.

Em dispositivos com  $\delta_{Al} = 40$  nm, observam-se as mesmas características,

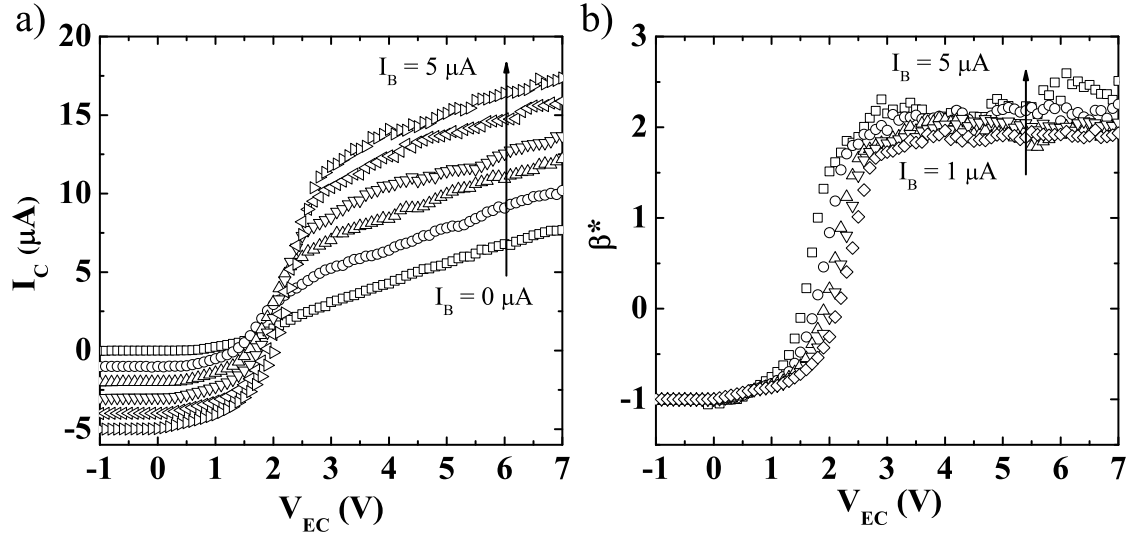


Figura 8.6: a) curva característica típica de transistor  $\text{Si-p/Ca/Al}(20 \text{ nm})/\text{Ca/NPB/V}_2\text{O}_5/\text{Al}$  operando em modo emissor comum. O passo de corrente utilizado é de  $1 \mu\text{A}$ ; b) ganho de corrente em modo emissor comum do transistor operando após 4 dias exposto à atmosfera ambiente.

como tensão de operação e ganho de corrente constante. Entretanto, o valor de  $\beta^*$  é um pouco menor, aproximadamente 1,6 após 8 dias. É interessante notar que em ambos os dispositivos  $\alpha$  e  $\beta$  seguem a relação 2.15, válida também para transistores bipolares.

Como mencionado anteriormente, as características dos dispositivos se alteram quando expostos à atmosfera ambiente. A hipótese mais plausível é de que a camada de Ca oxida completamente, considerando a sua espessura e o tempo de exposição ao ar. Isto poderia explicar a mudança dramática nas propriedades elétricas dos dispositivos recém preparados e sua estabilidade posterior. Com o objetivo de testar tal hipótese, foram feitos dispositivos com  $\delta_{\text{Al}} = 20 \text{ nm}$  nos quais a camada trimetálica foi submetida a um tratamento térmico em ar a  $120^\circ\text{C}$  por 5 minutos. Os resultados obtidos, apresentados a seguir, são exatamente os mesmos que aqueles apresentados anteriormente para longas exposições ao ar.

A Figura 8.7 apresenta as medidas a dois terminais obtidas logo após a confecção do dispositivo cuja base foi submetida ao tratamento térmico. Como pode-se ver facilmente, o comportamento das interfaces é muito semelhante ao observado na Figura 8.3 para um dispositivo exposto 4 dias à atmosfera, à exceção dos valores

de corrente. Neste caso, a corrente emissor/base e sua retificação são maiores que no caso anterior e que nas interfaces coletor/base e emissor/coletor, indicando uma melhora significativa na qualidade da interface.

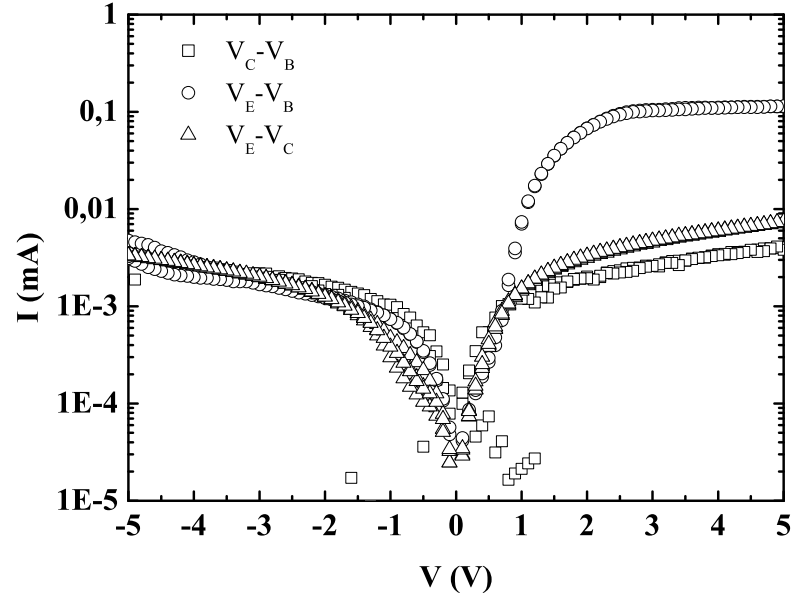


Figura 8.7: *Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivo Si-p/Ca/Al(20 nm)/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al cuja base foi submetida ao tratamento térmico mencionado.*

As Figuras 8.8a e 8.8b apresentam as curvas características de operação do transistor nos modos base comum e emissor comum, juntamente com os valores calculados dos ganhos de corrente  $\alpha$  e  $\beta^*$  em cada modo de operação. Observa-se que as características no modo base comum são iguais às características apresentadas nas Figuras 8.5a e 8.5b, como mesmas correntes de fuga, tensões de operação e de “turn-on” e exatamente o mesmo ganho de corrente  $\alpha = 0,67$ , além da característica de base permeável. Entretanto, a melhor qualidade da interface emissor/base faz com que a tensão necessária para suprir as correntes de emissor sejam menores neste caso, tornando o dispositivo mais eficiente. Isto se reflete no modo emissor comum, onde a tensão de “turn-on” caiu para 1 V, comparado com 2 V apresentado na Figura 8.6a. Apesar do leve aumento da corrente de fuga, percebe-se que o ganho de corrente  $\beta^*$  permanece exatamente com o mesmo valor, aproximadamente 2, e independente de  $I_B$  e de  $V_{EC}$ .

Estes resultados reforçam a hipótese de que uma camada isolante entre emis-

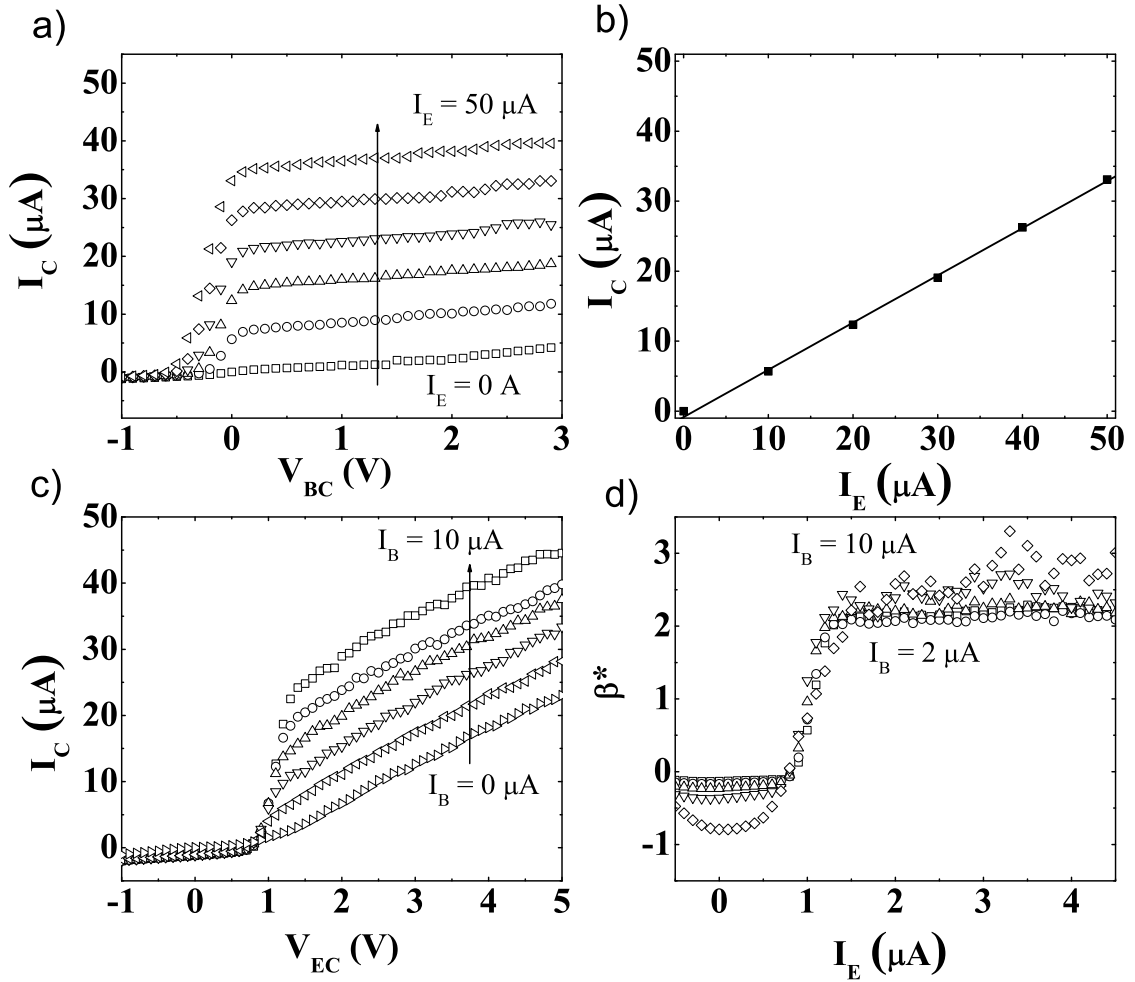


Figura 8.8: Curvas características típicas de transistor Si-p/Ca/Al(20 nm)/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al cuja base foi submetida a um tratamento térmico operando em dois modos distintos: a) base comum sendo o passo de corrente de 10 μA; b) ganho de corrente em modo base comum; c) emissor comum sendo o passo de corrente de 2 μA; d) ganho de corrente em modo emissor comum.

sor e base é o fator chave para aperfeiçoar o desempenho dos transistores, como reportado na literatura para dispositivos totalmente orgânicos, já que é esperado que altas temperaturas levem a oxidações mais rápidas. A vantagem da realização do tratamento térmico é que não há a necessidade de esperar dias até que o transistor esteja operacional, podendo ser operado logo após a sua confecção.

## 8.2 DPIF como Emissor Orgânico

Como os dispositivos compostos pela base trimetálica de Ca/Al/Ca e emissor orgânico NPB resolveram muitos dos problemas encontrados nos dispositivos apresentados nos capítulos anteriores, decidiu-se substituir o emissor orgânico NPB pelo DPIF, utilizando a mesma estrutura de base na espessura otimizada  $\delta_{Al} = 20$  nm e submetendo a camada de base ao tratamento térmico em atmosfera ambiente a 120°C por 5 min. As espessuras das camadas são as seguintes: 5 nm de Ca na base, 20 nm de Al na base, 40 nm de DPIF no emissor e 5 nm de  $V_2O_5$  antes do eletrodo metálico de Al. A estrutura final do dispositivo é, então, Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/ $V_2O_5$ /Al.

A figura 8.9 apresenta as medidas a dois terminais entre cada um dos eletrodos deste dispositivo. É fácil perceber que o comportamento das curvas  $I \times V$  é muito semelhante ao apresentado nas Figuras 8.3 e 8.7. A interface coletor base continua retificadora, favorecendo a injeção de portadores do coletor na base e apresentando uma alta barreira de injeção no sentido contrário. O mesmo ocorre na interface emissor/base, onde a barreira energética favorece o correto funcionamento do transistor. Além disso, a dependência não-linear da corrente com a tensão é semelhante com a observada na Figura 8.3(b) para um dispositivo medido após 4 dias de exposição ao ar, indicando o mesmo processo de injeção. Finalmente, o transporte na interface emissor/coletor ocorre em ambas as polarizações, sendo ligeiramente maior no sentido do emissor para o coletor. Além de favorecer o uso do DPIF como emissor orgânico, esta característica indica a presença de uma base permeável, como observado em todos os dispositivos apresentados.

É interessante notar que em dispositivos contendo DPIF as correntes medidas são maiores que em dispositivos contendo NPB. Certamente, as diferenças entre as propriedades dos semicondutores orgânicos têm muita influência sobre a capacidade de transporte do dispositivo, sendo a principal causa de tal efeito. Entretanto, na interface coletor/base, onde também se verifica este aumento de corrente mas sem a presença do material orgânico, a causa provavelmente está no diferente estado da camada de Ca. Uma vez que o processo de oxidação não é controlado, ele pode levar a uma camada mais ou menos isolante, dependendo das condições atmosféricas no momento da construção do dispositivo.

Apesar desta falta de controle na oxidação da camada de Ca, as propriedades dos transistores construídos desta forma são altamente reproduzíveis e semelhantes, conforme discutido a seguir. As Figuras 8.10a e 8.10b apresentam as características



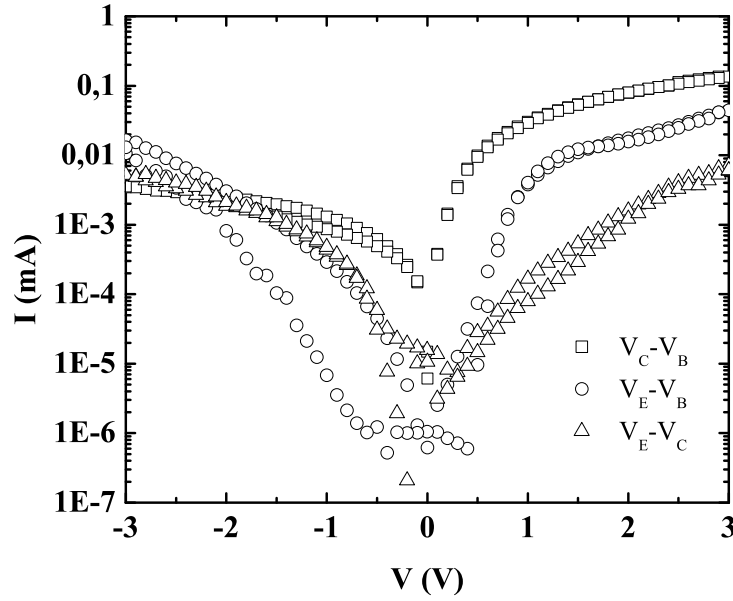


Figura 8.9: Medidas elétricas a dois terminais realizadas em dispositivo  $Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/V_2O_5/Al$  entre cada um dos eletrodos.

do transistor operando no modo base comum. Quando o DPIF atua como emissor, as características do transistor são muito semelhantes às apresentadas nas Figuras 8.5a e 8.8a para transistores construídos utilizando NPB como emissor orgânico, quais sejam, uma pequena corrente de fuga, a saturação de  $I_C$  a  $V_{BC} = 0$  V, a característica de base permeável e, o mais importante, o mesmo ganho de corrente  $\alpha = 0,67$ . Da mesma forma, quando o DPIF atua como coletor, as características do transistor são muito semelhantes às apresentadas na Figura 8.4b: uma pequena corrente de fuga, a saturação de  $I_C$  próxima a  $V_{BC} = 2$  V, a característica de base permeável e um ganho de corrente muito próximo de 1.

Este é um resultado muito interessante, pois as características do dispositivo não se alteram com a mudança do emissor orgânico, indicando fortemente que neste sistema a camada de base é o eletrodo chave e fator determinante para um bom desempenho do dispositivo. É razoável atribuir esta característica à pequena diferença nas energias de HOMO dos materiais orgânicos, 0,1 eV entre NPB e DPIF, quando comparada à diferença de energia entre a função trabalho do CaO e os seus HOMOs, da ordem de 3,5 ou 3,6 eV.

A operação do transistor no modo emissor comum vem a fortalecer esta hipótese. Pois, conforme mostrado na Figura 8.11a, as características também são

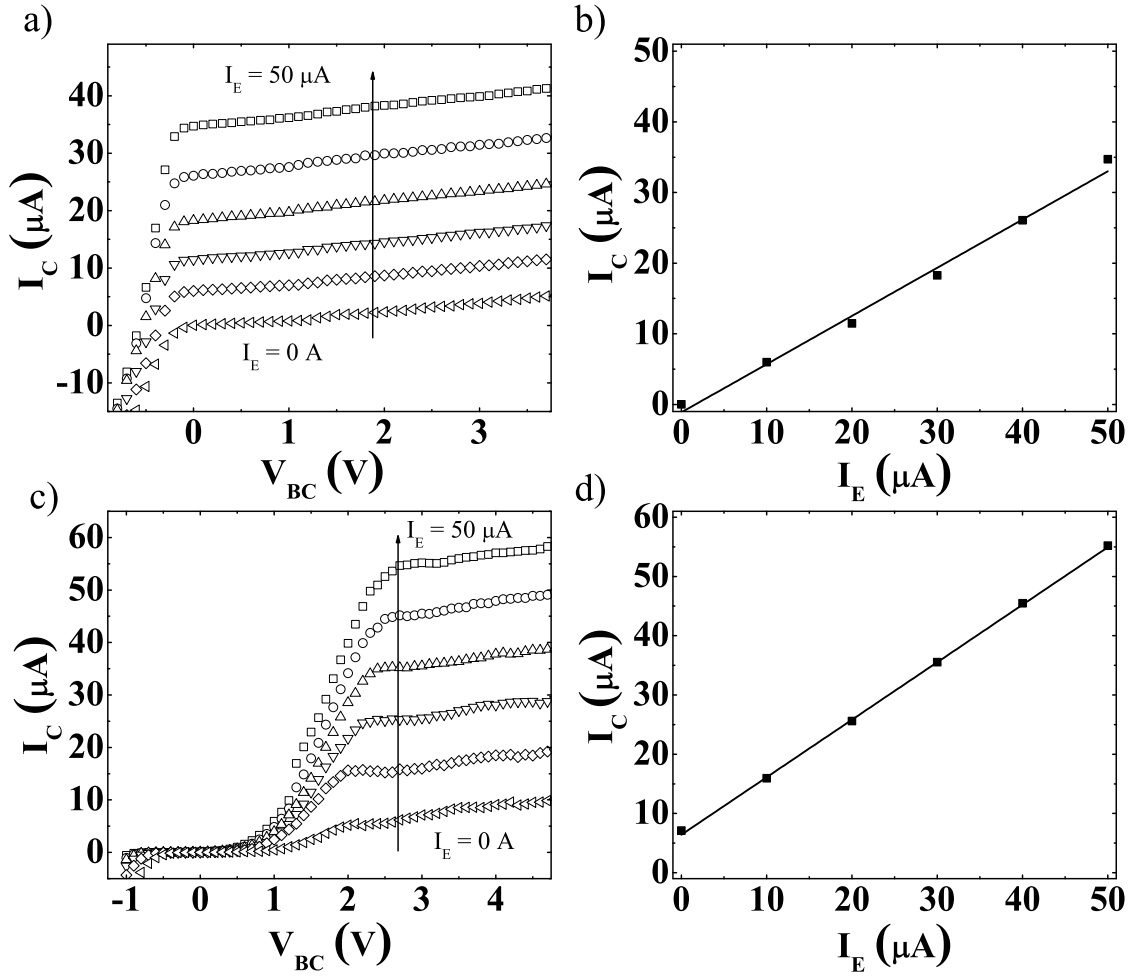


Figura 8.10: Curvas características de transistor Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al operando no modo base comum. a)  $I_C$  versus  $V_{BC}$  para DPIF como emissor e Si-p como coletor, o passo de corrente é de 10 μA; b) ganho de corrente a  $V_{BC} = 0$  V; c)  $I_C$  versus  $V_{BC}$  para Si-p como emissor e DPIF como coletor, o passo de corrente é de 10 μA; d) ganho de corrente a  $V_{BC} = 3$  V.

muito semelhantes às apresentadas nas Figuras 8.6b e 8.8b: a baixa corrente de fuga, próximas tensões de “turn-on” ( $\sim 2$  V), o mesmo valor do ganho de corrente  $\beta^* \sim 2$  e sua independência de  $I_B$  e  $V_{EC}$ . É possível observar uma pequena flutuação no valor calculado de  $\beta^*$ . Entretanto, é possível que esta flutuação advenha da baixa condutividade do DPIF, o que gera uma instabilidade na medida da corrente e induz um erro associado ao valor de  $\beta^*$  calculado.

Assim, a substituição do material orgânico não afetou significativamente as

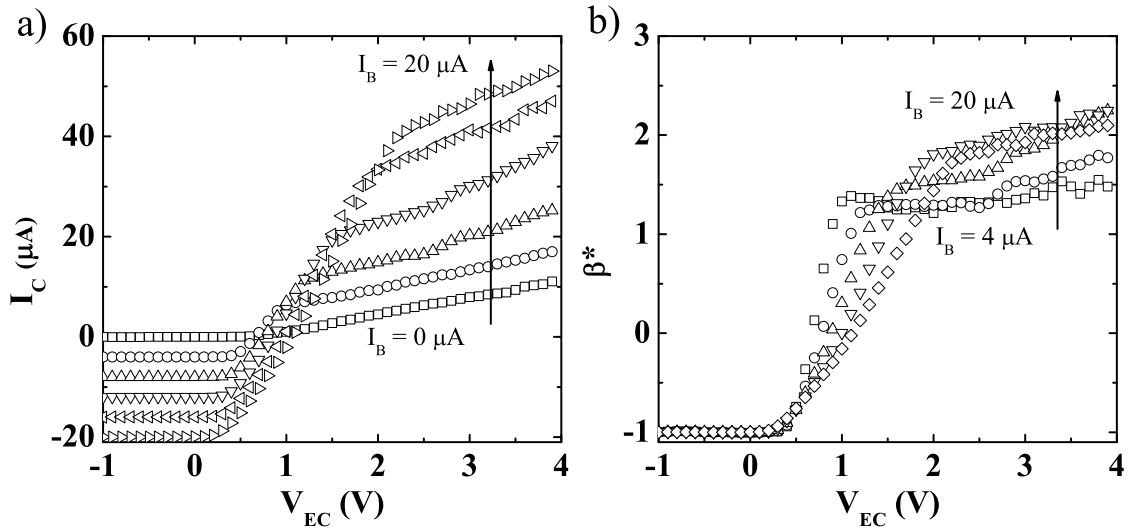


Figura 8.11: *Curvas características de transistor Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al operando no modo emissor comum. Esquerda:  $I_C$  versus  $V_{EC}$ , o passo de corrente é de  $4 \mu A$ ; direita: ganho de corrente em modo emissor comum.*

características dos transistores, apresentando os mesmos ganhos de corrente  $\alpha$  e  $\beta$  independentes de  $I_B$  e  $V_{EC}$  e tensões de operação similares. Estes resultados fortalecem a hipótese de que a base é o eletrodo determinante das características dos transistores de base permeável, tendo o emissor e o coletor pouca influência se seus níveis de energia forem próximos.

## 8.3 Conclusões

Concluindo, foi possível demonstrar transistores híbridos de base permeável com baixas correntes de fuga tanto no modo base comum quanto no modo emissor comum, sendo os resultados altamente reproduzíveis. Em especial, o ganho de corrente no modo emissor comum  $\beta$  obtido é constante em relação a  $I_B$  e  $V_{EC}$  e independente do emissor orgânico, apesar do valor relativamente baixo próximo a 2. Os transistores são estáveis quando operados em atmosfera ambiente. Além do mais, uma espessura crítica de 20 nm de Al na base é necessária para a sua correta operação. Um fator importante relacionado à estabilidade do transistor está relacionado à oxidação da camada de Ca, uma vez que um dispositivo submetido a um curto tratamento térmico apresentou as mesmas características que aqueles expostos ao ar

---

por longos períodos. Adicionalmente, as características quase idênticas de transistores diferindo apenas pelo emissor orgânico levam à conclusão de que neste sistema a base tem um papel determinante nas características dos dispositivos.

## Capítulo 9

### Conclusões

Comparando-se dispositivos com mesma estrutura, pôde-se verificar a influência que o contato superior com o emissor orgânico tem sobre as características elétricas dos transistores. Em especial, foi observada uma queda significativa das tensões de operação de dispositivos construídos com contato superior de Au em substituição ao PEDOT:PSS/Al, mantendo-se inalteradas todas as demais características elétricas, como o ganho de corrente em modo base comum.

Em dispositivos construídos na estrutura Si-p/Sn/DPIF/Au foram observados ganhos de corrente em modo base comum ( $\alpha$ ) muito próximos da unidade, independentemente da espessura da base. Igualmente foi observada a característica de base permeável. Contudo, o ganho de corrente em modo emissor comum ( $\beta$ ) se mostrou inversamente dependente da espessura da base e da temperatura, e fortemente dependente da tensão entre emissor e coletor e da corrente de base, além de apresentar alta corrente de fuga. Uma parcela deste ganho de corrente não é real pois independe da corrente de base, permanecendo a sua origem desconhecida, podendo estar relacionada a estados de superfície presentes nas interfaces da base.

Dos dispositivos construídos nas estruturas Si-p/Au/Sn/DPIF/Au, Si-p/Ni/Sn/DPIF/Au e Si-p/Ca/Sn/DPIF/Au o último apresentou as melhores características elétricas, devido à alta função trabalho do Ca. Entretanto, os resultados foram semelhantes aos dispositivos Si-p/Sn/DPIF/Au no que se refere a uma parcela de  $\beta$  independente da corrente de base. Dessa forma, pode-se concluir que metais de baixa função trabalho na camada de base não favorecem a boa performance de dispositivos tipo p.

Com a substituição do Sn por Al na camada de base, em dispositivos Si-p/

Al/DPIF/Au, pôde-se verificar que a base tem o papel chave nas características dos dispositivos, pois, apesar da queda em  $\alpha$  e  $\beta$ , este último se tornou independente da tensão entre emissor e coletor e da corrente de base, desaparecendo a parcela irreal de  $\beta$ . Além disso, da substituição do emissor orgânico DPIF por DTIF e DFDPIF pode-se concluir que as características gerais dos dispositivos são muito mais dependentes da base que do emissor ou do coletor. Dentre estes, dispositivos contendo DPIF apresentaram as melhores características elétricas.

A comparação entre dispositivos nas estruturas Si-p/Ca/Al/Ca/DPIF/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al e Si-p/Ca/Al/Ca/NPB/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al vem a sustentar a conclusão anterior, uma vez que os mesmos ganhos de corrente foram obtidos nos dois transistores. É importante observar que essa característica ocorreu devido à exposição da base à atmosfera ambiente ou ao seu tratamento térmico, permitindo a oxidação da camada de Ca e tornando as características elétricas dos transistores bastante estáveis. Adicionalmente, foram observadas correntes de fuga pequenas, indicando que uma camada isolante em cada interface favorece dispositivos eficientes.

# Trabalhos Futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros:

- otimizar as espessuras das camadas de Ca e de Al que compõem a base, de forma a aumentar  $\alpha$  e  $\beta$  sem aumentar a corrente de fuga e mantendo-os constantes;
- caracterizar estes dispositivos otimizados em modo de corrente e tensão alternada, de forma a verificar se tais dispositivos podem realmente ser operados a altas frequências;
- realizar medidas de transistor a baixas temperaturas, de forma a verificar se ocorre o aumento de  $\alpha$ ;
- realizar medidas de espectroscopia de admitância nos transistores, de forma a se determinar parâmetros importantes das interfaces;
- depositar a base metálica estando o substrato a baixa temperatura, de forma a obter uma base metálica mais bem ordenada;
- caracterizar dispositivos que com uma fina camada isolante de óxido de silício crescida sobre o próprio silício e com orifícios controlados, de forma a obter um transistor de base permeável controlada;
- utilizar outros materiais orgânicos que tenham alta mobilidade de portadores e/ou alto nível de HOMO, de forma a otimizar os dispositivos;
- utilizar diferentes materiais isolantes em substituição ao Ca, como LiF por exemplo, de forma a obter características semelhantes sem a necessidade de oxidação da base.

# Apêndice A

## Medidas de Base Permeável

A seguir são apresentadas as medidas que indicam o caráter permeável da base metálica dos transistores estudados.

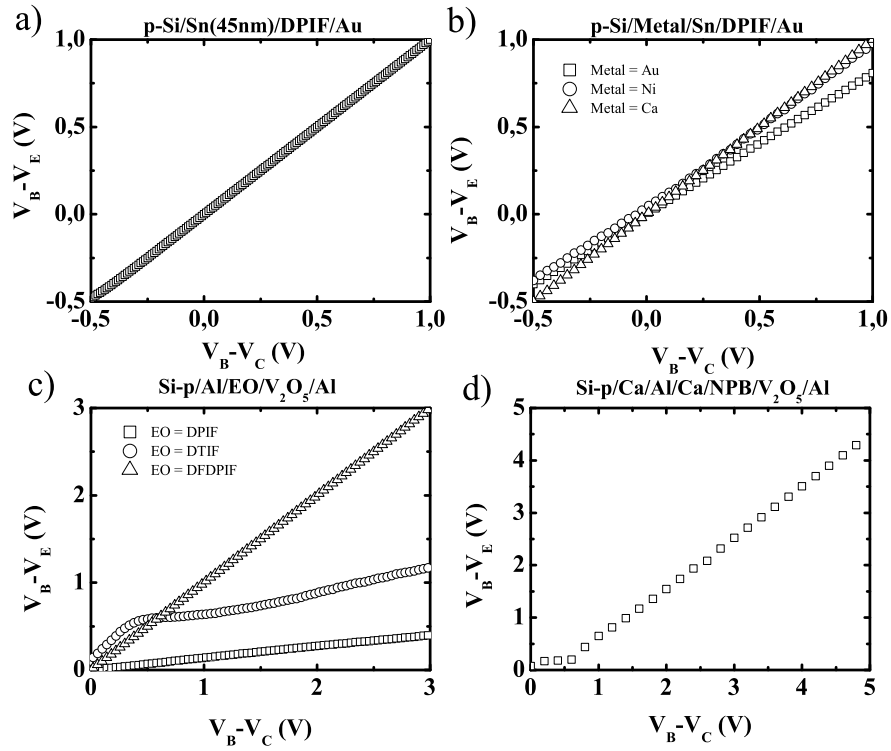


Figura A.1: Medidas elétricas que indicam o caráter permeável da base: a) dispositivos monocamada de Sn (40nm de espessura); b) dispositivos bicamada metálica; c) dispositivos monocamada Al; d) dispositivos camada tripla Ca/Al/Ca.



## Apêndice B

### Artigos Publicados Durante o Período de Doutorado

1. *Vertical Structure Permeable-Base Hybrid Transistors Based on Multilayered Metal Base for Stable Electrical Characteristics*, J. P. M. Serbena, J. Y. Huang, D. Ma, Z. Y. Wang, I. A. Hummelgen, *Organic Electronics*, v. 10, p. 357-362, 2009.
2. *Synthesis, Morphology and Device Characterizations of a New Organic Semiconductor Based on 2,6-Diphenylindenofluorene*, T. Hadizab, J. Zhang, D. Yan, Z. Y. Wang, J. P. M. Serbena, M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, p. 903-912, 2007.
3. *A Novel Ferrocene-DOPPV Conjugated Copolymer*, C. S. Gonçalves, J. P. M. Serbena, I. A. Hummelgen, J. Gruber, *Macromolecular Symposia*, v. 22-26, p. 245-246, 2006.
4. *Hybrid Permeable-Base Transistors Based on an Indenofluorene Derivative*, J. P. M. Serbena, I. A. Hummelgen, T. Hadizab, Z. Y. Wang, *Small*, v. 2, p.372-374, 2006.

# Bibliografia

- [1] D. V. Geppert, *Proceedings of Institute of Radio Engineers*, **50** (1962) 1527
- [2] C. W. Tang, A. van Slyke, *Applied Physics Letters*, **51** (1987) 913
- [3] S. R. Forrest, P. E. Burrows, *Supramolecular Science*, **4** (1997) 127
- [4] M. S. Meruvia, Transistor de Base Metálica e Transistor de Válvula de Spin Híbridos Organico/Inorgânico, *Tese de Doutorado*, UFPR, (2004)
- [5] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Applied Physics Letters*, **84** (2004) 3978
- [6] R. A. Greiner, *Semiconductor Devices and Applications* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1961)
- [7] <http://nobelprize.org/educationalgames/physics/transistor/history/index.html>
- [8] <http://www.todaysengineer.org/2003/May/history.asp>
- [9] J. E. Lilienfeld, *U.S. Patent* 1,745,175
- [10] J. E. Lilienfeld, *U.S. Patent* 1,877,140
- [11] J. E. Lilienfeld, *U.S. Patent* 1,900,018
- [12] R. G. Arns, *Engineering Science and Educational Journal*, October (1998) 233
- [13] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Physical Review*, **74** (1948) 230
- [14] S. M. Sze, *Modern Semiconductor Device Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1998)
- [15] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.*, **28** (1949) 435

- [16] W. Shockley, *Proc. IRE*, **40** (1952) 1365
- [17] M. Atalla, D. Kahng, *IEEE Device Research Conference, IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED-9** (1962) 507
- [18] K. K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices* (Wiley Interscience, New Jersey, 2002)
- [19] D. Geppert, *Proc. IRE*, **50** (1962) 1527
- [20] M. Atalla, R. W. Soshea, *Solid State Electronics*, **6** (1963) 245
- [21] J. L. Moll, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **10** (1963) 299
- [22] J. Lindmayer, *Proceedings IEEE*, **52** (1964) 1751
- [23] C. R. Crowell, S. M. Sze, *Physical Review Letters*, **15** (1965) 659
- [24] C. R. Crowell, S. M. Sze, *Journal of Applied Physics*, **37** (1966) 2683
- [25] S. M. Sze, C. R. Crowell, G. P. Carey, E. E. LaBate, *Journal of Applied Physics*, **37** (1966) 2690
- [26] J. A. Roth, C. L. Anderson, *Applied Physics Letters*, **31** (1977) 689
- [27] A. Deneuville, M. H. Brodsky, *Thin Solid Films*, **55** (1978) 137
- [28] C. O. Bozler, G. D. Alley, R. A. Murphy, D. C. Flanders, W. T. Lindley, *Tech. Digest IEDM*, (1979) 384
- [29] C. O. Bozler, G. D. Alley, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **27** (1980) 1128
- [30] H. Ishiwara, K. Hikosaka, S. Furukawa, *Journal of Applied Physics*, **50** (1979) 5302
- [31] S. Saitoh, H. Ishiwara, S. Furukawa, *Applied Physics Letters*, **37** (1980) 203
- [32] J. C. Bean, J. M. Poate, *Applied Physics Letters*, **37** (1980) 643
- [33] E. Rosencher, S. Delage, Y. Campidelli, F. A. d'Avitaya, *Electronic Letters*, **20** (1984) 762

- [34] J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R. T. Tung, J. M. Gibson, *Applied Physics Letters*, **47** (1985) 151
- [35] E. Rosencher, S. Delage, F. A. d'Avitaya, C. d'Anterrosches, K. Belhaddad, J. C. Pfister, *Physica B*, **134** (1985) 106
- [36] R. T. Tung, A. F. Levi, J. M. Gibson, *Applied Physics Letters*, **48** (1986) 635
- [37] S. Delage, P. A. Badoz, E. Rosencher, F. A. d'Avitaya, *Electronic Letters*, **22** (1986) 207
- [38] E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. A. d'Avitaya, G. Vincent, S. Delage, *Applied Physics Letters*, **49** (1986) 271
- [39] G. Glastre, E. Rosencher, F. A. d'Avitaya, C. Puissant, M. Pons, G. Vincent, J. C. Pfister, *Applied Physics Letters*, **52** (1988) 898
- [40] G. E. Derkits Jr., J. P. Harbison, J. Levkoff, D. M. Hwang, *Applied Physics Letters*, **48** (1986) 1220
- [41] P. A. Badoz, D. Bensahel, L. Guerin, C. Puissant, J. L. Regolini, *Applied Physics Letters*, **56** (1990) 2307
- [42] J. C. Pfister, E. Rosencher, K. Belhaddad, A. Poncet, *Solid-State Electronics*, **29** (1986) 907
- [43] J. C. Hensel, *Applied Physics Letters*, **49** (1986) 522
- [44] T. Kobayashi, H. Sakai, M. Tonouchi, *Electronic Letters*, **22** (1986) 659
- [45] H. von Känel, J. Henz, M. Ospelt, A. Gruhle, *Physica Scripta*, **T35** (1991) 287
- [46] H. Abe, F. Toda, M. Ogiwara, *IEEE Device Letters*, **14** (1993) 100
- [47] K. Mochizuki, K. Uesugi, P. M. Asbeck, J. Gotoh, T. Mishima, K. Hirata, H. Oda, *Applied Physics Letters*, **77** (2000) 753
- [48] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1978)
- [49] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New Jersey, 1981)

- [50] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Advanced Functional Materials*, **16** (2006) 459
- [51] R. L. Boylestad, L. Nashelsky, *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos* (6° Edição, Prentice Hall, Rio de Janeiro, 1998)
- [52] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, **16** (1977) 578
- [53] R. Valaski, E. Silveira, L. Micaroni, I. A. Hummelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **5** (2001) 261
- [54] D. Ma, M. Aguiar, J. A. Freire, I. A. Hummelgen, *Advanced Materials*, **12** (2000) 1063
- [55] J. A. de O. Freire, G. dal Moro, R. Toniolo, I. A. Hummelgen, C. A. Ferreira, *Organic Electronics*, **7** (2006) 397
- [56] G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, C. R. Fincher, *Applied Physics Letters*, **82** (2003) 463
- [57] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Applied Physics Letters*, **80** (2002) 1088
- [58] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Physical Review B*, **64** (2001) 085201
- [59] J. P. M. Serbena, Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio, *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2005)
- [60] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981)
- [61] O. Madelung, *Introduction to Solid State Physics* (Springer, 1996)
- [62] A. R. V. Benvenho, Caracterização Elétrica e Ótica de Novos Poli(bifenilenovinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na Construção de Dispositivos Emissores de Luz com Novas Combinações de Materiais, *Tese de Doutorado*, UFPR (2005)
- [63] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *Journal of Applied Physics*, **92** (2002) 2035

- [64] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Pérez, E. L. de Sá, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 3194
- [65] R. Lessmann, Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos, *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2005)
- [66] M. Koehler, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **70** (1997) 3254
- [67] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*, **372** (1994) 344
- [68] J. McElvain, M. Keshavarz, H. Wang, F. Wudl, A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **81** (1997) 6468
- [69] K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Synthetic Metals*, **111** (2000) 11
- [70] K. Kudo, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **393** (2001) 362
- [71] C. Yang, S. Cheng, T. Ou, M. Wu, C. Wu, C. Chao, S. Lin, Y. Chan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54** (2007) 1633
- [72] K. Kudo, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **438** (2003) 330
- [73] L. Ma, Y. Yang, *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 5084
- [74] S. Zorba, Y. Gao, *Applied Physics Letters*, **86** (2005) 193508
- [75] S. Fujimoto, K. Nakayama, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 133503
- [76] K. Nakayama, S. Fujimoto, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 153512
- [77] Y. Chao, S. Yang, H. Meng, S. Horng, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 253508
- [78] Y. Chao, M. Xie, M. Dai, H. Meng, S. Horng, C. Hsu, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 093310
- [79] J. Huang, M. Yi, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 232111

- [80] J. Huang, M. Yi, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, (2008), doi:10.1016/j.orgel.2008.10.019
- [81] C. Yang, T. Ou, S. Cheng, M. Wu, S. Lin, I. Chan, Y. Chan, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 183511
- [82] T. Ou, S. Cheng, C. Huang, M. Wu, I. Chan, S. Lin, Y. Chan, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 183508
- [83] S. Cheng, C. Yang, Y. Chuang, C. Ou, M. Wu, *Applied Physics Letters*, **90** (2007) 153509
- [84] J. McElvain, A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **80** (1996) 4755
- [85] N. Ohashi, M. Nakamura, N. Muraishi, M. Sakai, K. Kudo, *IEICE Transactions on Electronics*, **E89C** (2006) 1765
- [86] J. C. Mathew, N. Hirashima, M. Nakamura, M. Iizuka, K. Kudo, *Applied Surface Science*, **244** (2005) 603
- [87] K. Fujimoto, T. Hiroi, M. Nakamura, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **3** (2005) 327
- [88] K. Fujimoto, T. Hiroi, K. Kudo, M. Nakamura, *Advanced Materials*, **19** (2007) 525
- [89] Y. Chao, H. Meng, S. Horng, *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 223510
- [90] Y. Chao, H. Meng, S. Horng, C. Hsu, *Organic Electronics*, **9** (2008) 310
- [91] Z. Xu, S. Li, L. Ma, G. Li, Y. Yang, *Applied Physics Letters*, **91** (2007) 092911
- [92] Y. Watanabe, K. Kudo, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 223505
- [93] Y. Watanabe, H. Iechi, K. Kudo, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 233509
- [94] C. Feng, M. Yi, S. Yu, D. Ma, T. Zang, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 203501
- [95] C. Feng, M. Yi, S. Yu, I. A. Hümmelgen, T. Zang, D. Ma, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8** (2008) 2037

- [96] M. Yi, S. Yu, D. Ma, C. Feng, T. Zhang, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 106102
- [97] M. Yi, S. Yu, C. Feng, T. Zhang, D. Ma, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, **8** (2007) 311
- [98] M. Yi, J. Huang, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, **9** (2008) 539
- [99] M. Yi, J. Huang, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 243312
- [100] L. Rossi, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, W. Schwarzacher, A. A. Pasa, *Journal of Applied Physics*, **100** (2006) 024504
- [101] W. J. da Silva, I. A. Hümmelgen, R. M. Q. Mello, D. Ma, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 243312
- [102] T. Hadizab, J. Zhang, Z. Y. Wang, T. C. Gorjanc, C. Pye, *Organic Letters*, **7** (2005) 795
- [103] L. Wang, M. Ng, L. Yu, *Physical Review B*, **62** (2000) 4973
- [104] S. J. Martin, G. L. B. Verschoor, M. A. Webster, A. B. Walker *Organic Electronics*, **3** (2002) 129
- [105] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (76° Edição, CRC Press, New York, 1995)
- [106] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Campbell, R. Daik, W. J. Feast, *Applied Physics Letters*, **75** (1999) 1679
- [107] A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters*, **79** (2001) 557
- [108] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireux, J. Schwartz, R. L. Johnson, A. Elschner, *Applied Physics Letters*, **82** (2003) 70
- [109] M. D. de Jong, L. J. van Ijzendoorn, M. J. A. de Voigt, *Applied Physics Letters*, **77** (2000) 2255
- [110] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **87** (1997) 171



- [111] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials*, **12** (2000) 7
- [112] X. L. Zhu, J. X. Sun, H. J. Peng, Z. G. Meng, M. Wong, H. S. Kwok, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 153508
- [113] C. W. Chu, S. H. Li, C. W. Chen, S. Shrotriya, Y. Yang, *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 193508
- [114] A. R. V. Benvenho, Propriedades de Injeção e Transporte de Portadores de Carga no Poli(1,10-decanodióxi-2-metóxi-1,4-fenileno-1,2-vinileno-3,6-dimetóxi-1,2- vinileno-3-metóxi-1,4-fenileno), *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2001)
- [115] <http://publish.uwo.ca/hnie/spmman.html>
- [116] M. Tatoulian, O. Bouloussa, F. Morière, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, F. Rondelz, *Langmuir*, **20** (2004) 10481
- [117] F. Shimura, *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, (Academic Press, San Diego, USA 1989)
- [118] T. Hadizad, J. Zhang, D. Yan, Z. Y. Wang, J. P. M. Serbena, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **18** (2007) 903
- [119] S. Halas, S. Durakiewicz, *Applied Surface Science*, **252** (2006) 6119
- [120] K. Yutani, S. Fujimoto, K. Nakayama, M. Yokoyama, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **462** (2007) 51